

**Univerzita Karlova v Praze**

**Přírodovědecká fakulta**

Studijní program: Geologie

Studijní obor: Geologie



**Kristýna Sochorová**

Aplikace přenosného XRF v geovědách

Application of a portable XRF spectrometer in geosciences

Bakalářská práce

Vedoucí závěrečné práce: Mgr. Petr Drahota Ph.D.

Konzultant: Ing. Ondřej Pařízek

Praha, 2012

**Prohlášení:**

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 27.08.2012

Podpis:

**Poděkování:**

Tímto bych ráda poděkovala vedoucímu bakalářské práce Mgr. Petru Drahotovi Ph.D., který byl ochoten mi poskytnout konzultace a předat cenné rady při tvorbě této bakalářské práce. Dále bych ráda poděkovala Ing. Ondřeji Pařízkovi, který mi poskytl informace k praktické části této práce. Také bych ráda poděkovala společnosti Vodní zdroje, a.s. a jejím zaměstnancům za příležitost spolupodílet se na tomto projektu a v neposlední řadě Vysoké škole chemicko-technologické za poskytnutí laboratorního zázemí při zpracování experimentální části práce. Velký dík patří také mé rodině a přátelům, kteří mě podpořili při psaní bakalářské práce.

## ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá vývojem terénní metody k měření obsahu kovů ve vodách pomocí rentgenové fluorescenční spektrometrie (XRF). XRF je rychlá a vhodná metoda pro environmentální analýzu, je ale z důvodu vyšších detekčních limitů metody nutné vzorky zkoncentrovat. Na základě rešerše byly vybrány tři metody prekoncentrace kovů z vod pro účely měření přenosným XRF - srážení s pyrrolidindithiokarbamátem sodným (APDC), srážení s dibenzylidithiokarbamátem sodným (DBDTC) a komplexace s 8-quinolinem (OXIN) s následnou adsorpcí na aktivním uhlí. Za účelem kalibrace metod byly v laboratoři provedeny prekoncentrace směsných roztoků těžkých kovů As, Ba, Mn, Pb a Zn o koncentracích 0; 0,01; 0,05; 0,1; 0,5; 1 a 5 mg/l s následným měřením vzorků pomocí XRF. Získané kalibrační křivky byly poté vyzkoušeny na vzorku s neznámým obsahem kovů. V práci bylo zjištěno, že metodou APDC a DBDTC měl nejlepší výtěžnost zinek, u metody OXIN to byl mangan a zinek. Baryum nešlo zachytit žádnou ze tří metod prekoncentrace. Stanovení arsenu bylo problematické u všech tří vybraných metod. Jako nejlepší a nejúčinnější metodou pro stanovení reálných vzorků se dle výsledků jevil OXIN. Tyto metody se zdají jako vhodné pro stanovení některých kovů při terénním průzkumu lokalit.

## SUMMARY

This bachelor thesis is focused on development of field methods for measuring metals in water content by X-ray fluorescence spectrometry. XRF is a quick and convenient method for environmental analysis. Because of higher limits of detection it is necessary to concentrate the samples. Based on the research were selected three methods preconcentration of metals from the water for the purpose of measuring the portable XRF - precipitation with sodium diethyldithiocarbamate (APDC), precipitation with sodium dibenzylidithiocarbamate (DBDTC) and complexation with 8-quinolinol (OXINE) with adsorption of complexes on activated carbon. For the purpose of calibration methods were performed in the laboratory preconcentration mixed solutions of heavy metals As, Ba, Mn, Pb a Zn on concentrations 0; 0,01; 0,05; 0,1; 0,5; 1 a 5 mg/l followed by measurement of samples by XRF. The obtained calibration curves were then tested on a sample of unknown metal content. In this thesis it was found that the method of APDC and DBDTC had the best yield zinc. Methods of OXINE had the best yield manganese and zinc. Barium could not capture any of the three methods of preconcentration. Determination of arsenic was problematic for all three selected methods. The best and most effective method for the determination of real samples, according to the results appeared OXINE. These methods seem to be suitable for the determination of certain metals in field survey.

# Obsah

|  |    |
|--|----|
| 1. ÚVOD .....                                    | 1  |
| 2. TEORETICKÝ PŘEHLED .....                      | 2  |
| 2.1. Rentgenové záření .....                     | 2  |
| 2.1.1. Vznik rentgenového záření .....           | 2  |
| 2.1.2. Emise rentgenového záření .....           | 3  |
| 2.1.3. Charakteristické série .....              | 4  |
| 2.2. Teorie XRF .....                            | 5  |
| 2.2.1. Analýza prvků .....                       | 6  |
| 2.2.2. Použití přenosného XRF spektrometru ..... | 7  |
| 2.3. Těžké kovy ve vodách .....                  | 8  |
| 2.3.1. Geneze těžkých kovů .....                 | 9  |
| 2.3.2. Výskyt těžkých kovů ve vodách .....       | 9  |
| 2.2.3. Vlastnosti a význam kovů .....            | 9  |
| 2.4. Toxikologie těžkých kovů .....              | 11 |
| 2.4.1. Arsen .....                               | 11 |
| 2.4.2. Baryum .....                              | 12 |
| 2.4.3. Mangan .....                              | 13 |
| 2.4.4. Olovo .....                               | 14 |
| 3.4.5. Zinek .....                               | 15 |
| 2.5. Prekoncentrační metody .....                | 24 |
| 2.6. Oblasti předpokládaného měření .....        | 28 |
| 3. METODIKA .....                                | 23 |
| 3.1. Použité chemikálie a pomůcky .....          | 23 |
| 3.2. Cíl laboratorní práce .....                 | 26 |
| 3.2.1. Metoda APDC .....                         | 29 |
| 3.2.2. Metoda DBDTC .....                        | 31 |

|                             |    |
|-----------------------------|----|
| 3.2.3. Metoda OXIN .....    | 31 |
| 4. VÝSLEDKY A DISKUZE ..... | 33 |
| 5. ZÁVĚR.....               | 48 |
| 6. POUŽITÁ LITERATURA.....  | 49 |
| 7. PŘÍLOHY.....             | 52 |

## **Seznam obrázků:**

Obr. 1: Oblasti elektromagnetického spektra

Obr.2: Princip vzniku rentgenového záření

Obr.3: Možné přechody mezi slupkami L a M

Obr.4: Schéma rentgenové lampy

Obr.5: Schéma přístroje Omega X-Press SDD (výrobce Innov-X)

Obr.6.: Přenosný XRF přístroj Omega X-Press SDD (výrobce Innov-X)

Obr.7: Filtrační aparatura Millipore (Millipore, Merck Millipore, Německo)

Obr.8: pH metr Multiline P4 (WTW, Německo)

Obr.9: Zásobní roztoky zkoumaných kovů

Obr.10: Srážení pomocí APDC

Obr.11: Membránové filtry u metody APDC

Obr.12: Srážení pomocí DBDTC

Obr.13: Membránové filtry u metody DBDTC

Obr. 14: Příprava vzorků pro metodu OXIN

Obr.15: Srážení pomocí OXINU

Obr.16: Membránové filtry u metody OXIN

Obr.17: Graf závislosti koncentrace kovu ve filtračním koláči (v ppm) na koncentraci kovu ve vodě (mg/l) pro metodu APDC

Obr.18: Graf závislosti koncentrace kovu ve filtračním koláči (v ppm) na koncentraci kovu ve vodě (mg/l) pro metodu DBDTC

Obr.19: Graf závislosti koncentrace kovu ve filtračním koláči (v ppm) na koncentraci kovu ve vodě (mg/l) pro metodu OXIN

## **Seznam tabulek:**

Tab. 1: Limity vody pro arsen

Tab. 2: Limity vody pro olovo

Tab. 3: Limity vody pro zinek

Tab. 4: Tabulka použitých chemikálií

Tab.5: Tabulka použitých chemických pomůcek a skla

Tab.6: Obsahy kovů ve filtračním koláči (ppm) a odchylka naměřené přístrojem XRF pro metodu APDC

Tab.7: Obsahy kovů ve filtračním koláči (ppm) a odchylka naměřené přístrojem XRF pro metodu DBDTC

Tab.8: Obsahy kovů ve filtračním koláči (ppm) a odchylka naměřené přístrojem XRF pro metodu OXIN

Tab.9: Shrnutí korelačních koeficientů pro všechny tři prekoncentrační metody

Tab.10: Vzorky s neznámým obsahem kovů naměřené pomocí přístroje XRF

Tab.11: Výsledky obsahu kovů ve vzorku (mg/l), laboratorně změřené přístrojem XRF na námi použitých metodách

Tab.12: Výsledky obsahu kovů ve vzorku (mg/l), změřené metodou ICP-OES v Kovohutě Příbram Nástupnická a.s.



**Seznam použitých zkratk:**

|       |  |
|-------|--|
| APDC  | sodná sůl pyrolidin-1-dithiokarboxylové kyseliny |
| DBDTC | hydrát dibenzylidithiocarbamátu sodného          |
| OXINE | 8-quinolinol                                     |
| EDXRF | energieově- disperzní spektrometr                |
| WDXRF | vlnově- disperzní spektrometr                    |
| PPM   | miliontina celku, bezrozměrná jednotka           |
| CNS   | centrální nervová soustava                       |
| MŽP   | Ministerstvo Životního Prostředí                 |
| WHO   | Světová zdravotnická organizace                  |
| ČOV   | Čistírna odpadních vod                           |
| PAN   | 1-(2-pyridyazo)-2 naftol                         |

# 1. ÚVOD

Tato bakalářská práce je součástí prací na projektu **FLUORSPAR - Výzkum a vývoj využití rentgenové fluorescenční spektrometrie pro okamžité prvkové analýzy environmentálních vzorků během terénních prací v oboru hydrogeologie** (2011-2012, MSM/LF) v programu LF-EUREKA CZ (2011-2017) pod záštitou Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy LF11009. Účelem projektu je vývoj terénní metody k měření obsahu kovů ve vodách v oblastech zemí třetího světa, kde není dostupná obvyklá laboratorní technika. Na tomto projektu spolupracují Vodní zdroje, a.s. se slovinskou firmou Geoko d.o.o.

XRF je rychlá a vhodná metoda pro environmentální analýzu. Je to také jedna z atomových spektrometrických metod, která může být adaptována pro použití v terénu (Ivanova a kol., 1998). Umožňuje multiprvkovou analýzu, je ekonomická, rychlá, snadná na manipulaci a její fyzikální principy, výhody a omezení jsou již dobře známy. K měření koncentrací blízkých legislativním limitům těžkých kovů ve vodách je ale z důvodu vyšších detekčních limitů metody nutné vzorky zakonzentrovat (Fabio, 2009).

Metody prekoncentrace, které byly v laboratoři vyvíjeny, budou následně vyzkoušeny a validovány v terénu na dvou lokalitách, a to na skládce Javornik ocelárny ACRONI ve městě Jesenice ve Slovinsku. Dle předchozího hydrogeologického průzkumu se zde nacházejí zvýšené koncentrace kovů Zn, Ba, Mn a Pb v podzemních vodách. Další lokalita se nachází v oblasti Chitwan a Kathmandu v Nepálu, kde jsou lidé ohroženi zvýšenou koncentrací arsenu v podzemní vodě. Zdroje mikrobiologicky nezávadné povrchové vody jsou v této oblasti nedostatkové a podzemní vody se zvýšeným obsahem arsenu jsou zde proto jediným zdrojem pitné vody. Z výše zmíněných důvodů byla prekoncentrace prováděna na prvcích, které představují hlavní kontaminanty na obou lokalitách (As, Ba, Mn, Pb a Zn).

Cílem této práce je:

- Zpracovat rešerši, na jejímž základě budou vybrány metody prekoncentrace vybraných prvků z vod pro účely měření přenosným XRF
- Provést kalibraci prekoncentračních metod
- Ověřit metody prekoncentrace na reálném vzorku se zvýšeným obsahem vybraných prvků

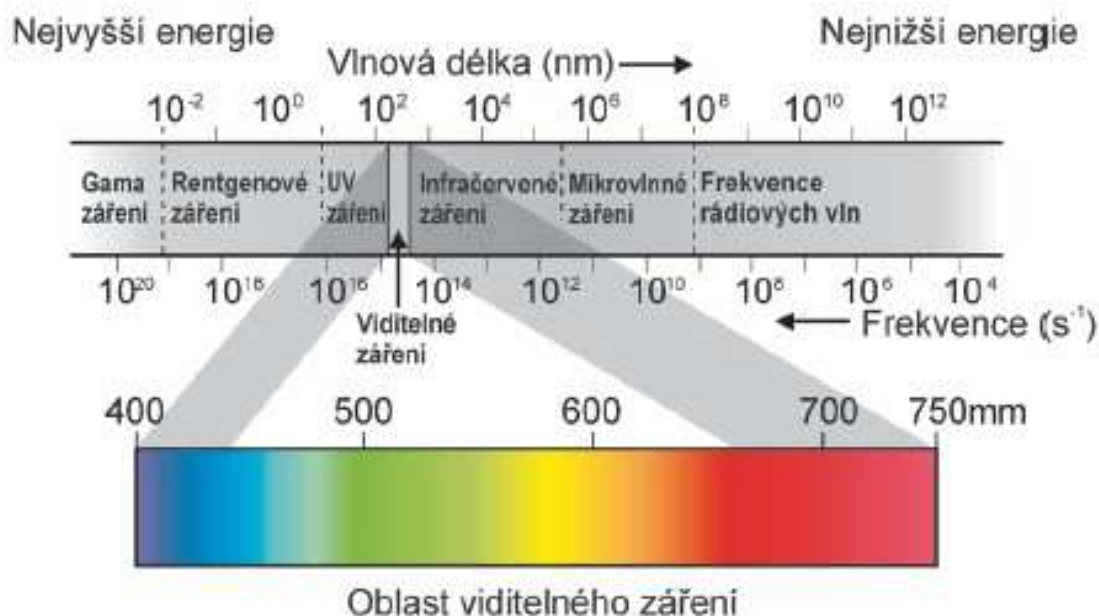
## 2. TEORETICKÝ PŘEHLED

### 2.1. Rentgenové záření

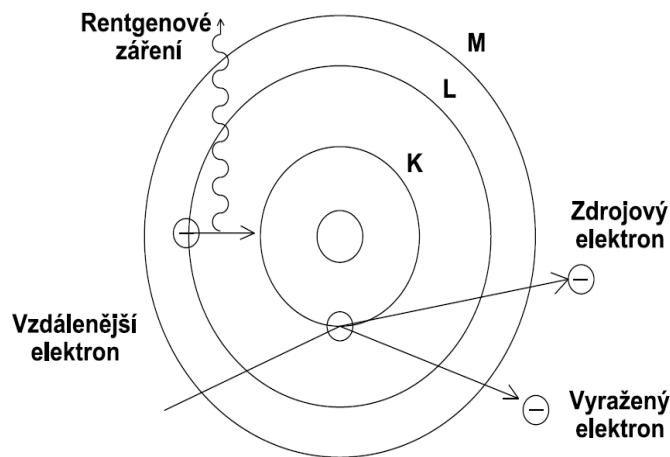
Rentgenové záření je elektromagnetické vlnění, jehož vlnové délky leží v intervalu  $10^{-8} - 10^{-12}$  m (Obr. 1). Vzniká při přeměně energie rychle se pohybujících elektronů, které dopadají na povrch kovu a tím se mění na energii elektromagnetického záření (Jech, 1970).

#### 2.1.1. Vznik rentgenového záření

Vznik rentgenového záření lze vysvětlit na základě představy srážky atomů, kde dojde vzájemným proniknutím jejich elektronových slupek k vytvoření útvaru, přičemž se ve vnitřní slupce některého z atomů může vytvořit vakance. Při následném zaplnění této vakance dojde k vyzáření charakteristického rentgenového záření (Obr.2) (Jech, 1970).



**Obr. 1 :** Oblasti elektromagnetického spektra (převzato z <http://energetika.tzb-info.cz/zemni-plyn/5802-preventivni-opatreni-pro-spravnou-funkci-plynovych-zarizeni-ii>, 2012)



**Obr. 2:** Princip vzniku rentgenového záření (převzato z Klouda, 2003)

### 2.1.2. Emise rentgenového záření

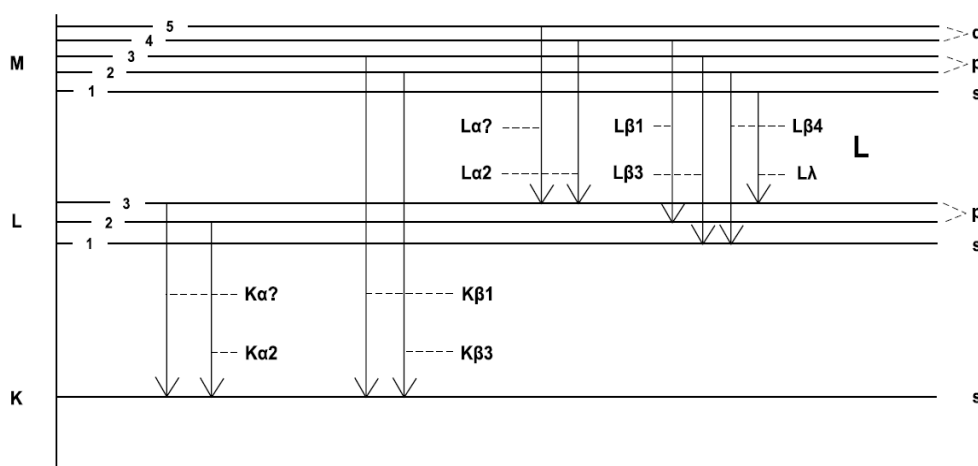
Elektronový obal obsahuje slupky K, jejichž hlavní kvantové číslo  $n$  je rovno jedné, pro L je  $n=2$ , M je  $n=3$  atd. Elektrony je zaplňují za splnění pravidel tak, aby zaujaly nejnižší energetické hladiny. Energetické rozdíly mezi sousedními vnitřními slupkami jsou velké a výrazně se snižují směrem od jádra.

Jestliže je vnitřní elektron vyražen z atomu prudce letícím zdrojovým elektronem nebo účinkem jiného rentgenového záření, vzniká díra, do které rychle zapadá vzdálenější elektron. Přebytná energie se uvolní jako foton rentgenového záření. Energetické rozdíly mezi stejnými hladinami různých atomů závisí na protonovém čísle, proto je i energie rentgenového záření jeho funkcí. Elektrony vnitřních slupek se neúčastní vazeb, proto v podstatě nezáleží na tom, jak je atom chemicky vázán.

Díru na dané slupce zaplňuje elektron z různě vzdálených hladin. Pro každou ze slupek K, L, M atd., na kterou se elektron vrací, tedy existuje skupina emisních čar zvaná série K, série L, série M atd. Pro analytickou instrumentaci má hlavní význam nejintenzivnější série K. Ne všechny přechody jsou ale možné. Dovolené přechody podléhají třem výběrovým kvantovým pravidlům:

- 1) Změna hlavního kvantového čísla  $n$  musí být  $\geq 1$ .
- 2) Změna vedlejšího kvantového čísla může být  $\pm 1$ .
- 3) Změna vnitřního kvantového čísla  $j$  může být  $+1$ ,  $0$  nebo  $-1$  ( $j$  je součtem vedlejšího a spinového kvantového čísla).

Emisním spektrem primárního zdroje rentgenového záření je rentgenka. Rentgenová lampa využívá dopadu elektronů z katody na anodu z určitého kovu. Vysoké napětí mezi katodou a anodou dodává elektronům značnou kinetickou energii. Brzděním elektronů o překážku – anodu, se jejich energie uvolňuje jako spojité rentgenové záření (Klouda, 2003).



**Obr.3:** Možné přechody mezi slupkami L a M (převzato z Klouda, 2003)

### 2.1.3. Charakteristické série

#### Série K

Linie série K dostaneme, došlo-li k uvolnění elektronu z hladiny K; prázdné místo obsadí elektron z některé vyšší hladiny, např. L nebo M.

Elektron můžeme přecházet z libovolné vyšší hladiny, protože platí výběrová pravidla (např. není dovolen přechod z hladiny  $L_1$ ,  $M_1$  nebo  $N_1$  na díru na hladině K) (Compton, 1935).

#### Série L

Podmínkou pro vznik linií série L je existence děr (neobsazených kvantových stavů) na hladinách  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$ . Série L je zvláště u těžších prvků velmi bohatá (čítá desítky čar) a pro velké koncentrace těchto prvků ve vzorku je nutno nahlédnout do tabulek a seznámit se nejen s polohou, ale i intenzitou čáry, která by mohla koincidovat s čarou jiného analyzovaného prvku zastoupeného ve vzorku.

### Série M

To, co bylo řečeno u série L, platí i pro sérii M. Ne všechny čáry jsou odděleny, to znamená, že sebelepší rozlišení spektrometru čáry neoddělí. Obecně lze říci, že rozlišení čar stoupá se stoupajícím atomovým číslem  $Z$  (Kraus, 1985).

## 2.2. Teorie XRF

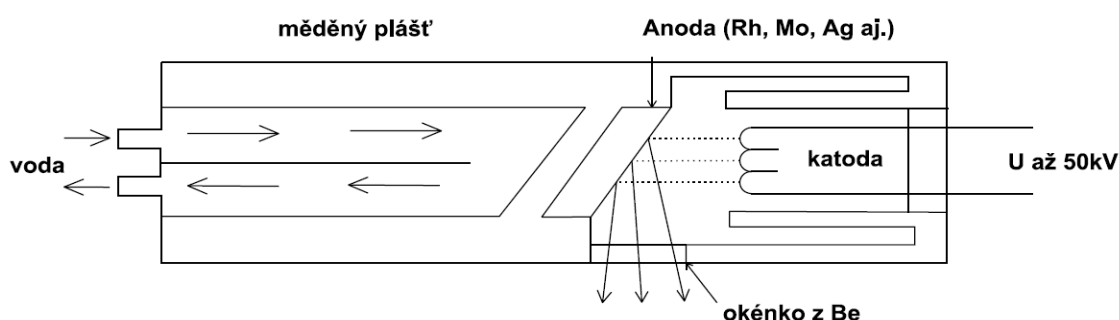
Ačkoliv je rentgenové záření většinou obvykle známé pro diagnostické použití v medicíně, jeho použití je základem mnoha výkonných analytických měřících technik, zahrnující rentgenovou fluorescenční (XRF) spektrometrii. XRF spektrometry jsou používány k identifikaci prvků v látce a k určení množství těchto prvků. Prvek je identifikovaný jeho charakteristickou emisí záření, vlnovou délkou ( $\lambda$ ) nebo energií ( $E$ ). Množství přítomných prvků je určeno měřením intenzity jeho charakteristické energie. XRF spektrometrie tedy určuje elementární složení materiálu.

V XRF spektrometrii dochází k vysoce energetické emisi primárního fotonu rentgenového záření ze zdroje (rentgenky) a jeho nárazu do vzorku. Tento foton má dostatečnou energii k vyražení elektronu ven z nejvnitřnějších orbitalů K nebo L. Jakmile toto nastane, atom se stane iontem, který je v daném stavu nestabilní. K nastolení stability se proto elektron z vnějšího orbitalu L nebo M přesune do nově neobsazeného místa ve vnitřním orbitalu. Tento jev se nazývá fluorescence. Takto vzniklé sekundární (fluorescenční) záření v sobě nese informaci o kvalitativním prvkovém složení vzorku (četnosti fotonů resp. energie spektrálních čar).

Podle toho jak je sekundární záření dále zpracováno dělíme spektrometry na:

- Vlnově dispersní (WDXRF) - záření je rozkládáno na mřížce krystalu; oddělený paprsek o zvolené vlnové délce dopadá na detektor, který registruje prošlé fotony ve formě pulzů, jejichž četnost odpovídá intenzitě záření.
- Energiově disperzní (EDXRF) - záření dopadá jako celek na detektor o vysoké proporcionalitě odezvy, který registruje dopadlé fotony. Signál je pak elektronicky dělen podle amplitudy pulzů,

odpovídající energii registrovaného fotonu. Četnost fotonů příslušející určité amplitudě pulzu pak odpovídá intenzitě záření dané spektrální čáry. EDXRF systém spektrometru je mechanicky velmi jednoduchý. Systém má typicky tři komponenty: zdroj excitace, spektrometr/detektor a sběr dat-základní jednotku. Jednoduchost použití, rychlost analýzy, nižší počáteční nákupní cena a podstatně nižší dlouhodobé náklady na údržbu EDXRF spektrometrů vedou k tomu, že jich je dnes celosvětově v použití více než WDXRF spektrometrů (Ersepke, 1994).



**Obr.4:** Schéma rentgenové lampy (převzato z Klouda, 2003)

### 2.2.1. Analýza prvků

XRF spektrometrie je volbou mnoha laborantů pro analýzu prvků v porovnání s ostatními dostupnými technikami. Chemické metody pro elementární analýzu v pevných vzorcích vyžadují destruktivní a časově náročnou přípravu vzorků. Často používají koncentrované kyseliny a další nebezpečné materiály. Nedochází pouze ke zničení vzorku, ale také vznikají odpady v průběhu analytického procesu, které musejí být později nějak zlikvidovány. Chemické metody jsou navíc dosti časově náročné; obvykle vyžadují od 20 minut do několika hodin na přípravu vzorků a následně pak na samotnou analýzu. Všechny tyto faktory vedou k relativně vysoké ceně za prvkovou analýzu vzorku. Avšak pokud jsou primárním požadavkem měření prvky, které se vyskytují v nízkých koncentracích, jsou chemické nástroje analýzy nezbytné (manuál XRF).

XRF spektrometrie rychle identifikuje a kvantifikuje prvky v širokém rozmezí koncentrací od úrovně ppm do prakticky 100% hmotnosti. XRF spektrometry nezničí vzorek a nepožadují obvykle žádnou nebo jen velmi krátkou dobu přípravy vzorku. Je zde velmi rychlý čas návratu celého vzorku do původního stavu řádově v sekundách. Tyto faktory vedou ke značné redukci v ceně analytických

nákladů za jeden vzorek při porovnání s ostatními technikami elementární analýzy. V určitých případech geometrie nebo silná povrchová nerovnost pevného vzorku může ovlivnit XRF analýzu, ale to je jednoduše kompenzováno broušením nebo leštěním vzorku nebo lisováním do pelet či tavením do kuliček. Kvantitativní analýza v XRF spektrometrii je provedena použitím empirických metod, kalibračních křivek, které je nutno nastavit pro různé prvky a zájmové materiály (manuál XRF).

### 2.2.2. Použití přenosného XRF spektrometru

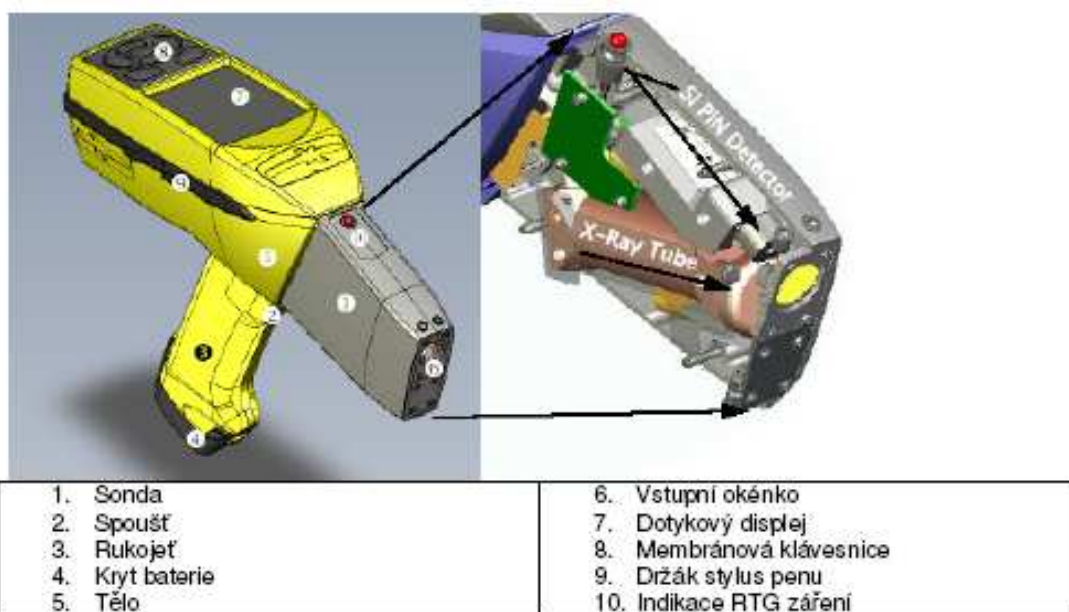
Výhodou přenosných XRF spektrometrů je možnost provádět měření přímo v terénu, ale lépe je provádět měření v terénní laboratoři. To proto, že heterogenita vzorků může významně ovlivnit výsledky stanovení. Výsledky analýz může navíc výrazně zkreslit různé množství vody v jednotlivých vzorcích. Proto je dobré většinu vzorků půd a řečištních sedimentů používaných pro analýzu před vlastním měřením vysušit a prosítovat. Pevné vzorky je doporučeno drtit či mlít.

V poslední době se na trhu objevily různé modely terénních, resp. přenosných rentgenfluorescenčních analyzátorů. Tyto přístroje se stále více uplatňují při základním geologickém výzkumu, průzkumu a vyhledávání ložisek nerostných surovin i v environmentálních studiích. Mimo jiné jsou používány také v praxi archeologické, památkářské a restaurátorské, v kriminalistice i v různých odvětvích průmyslu. Terénní rentgenfluorescenční analyzátory umožňují v základním provedení stanovit koncentrace celé řady chemických prvků. Jedná se především o Ag, As, Ba, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Ca, P a S. Česká geologická služba disponuje modelem Alpha z produkce firmy Innov-X Systems Inc., který využívá především při základním geologickém výzkumu a při studiu kontaminace půd, říčních sedimentů nebo vegetace pro účely geochemického mapování životního prostředí. Obecné povědomí o možnostech přenosných XRF přístrojů je u nás zatím relativně nízká. S tímto také souvisí diskuze o nejistotách měření při stanovování jednotlivých prvků (Geršl a Knésl, 2009).



Tělo analyzátoru OMEGA obsahuje následující hardware:

- Ergonomicky uzavřený a z hlediska radiace bezpečný;
- Budicí zdroj (rentgenka)
- Detektor (SDD)
- Napájení (Li-Ion baterie nebo volitelný AC adaptér)
- Dotekový displej a komunikační port



**Obr. 5:** Schéma přístroje OMEGA X-Press SDD (výrobce Innov-X)  
(převzato z manuál XRF)

### 2.3. Těžké kovy ve vodách

Ve vodách lze prokázat většinu přirozeně se vyskytujících kovů a polokovů periodické soustavy prvků a to včetně prvků vzácných zemin. Při posuzování znečištění prostředí kovy či polokovy se často hovoří o samostatné skupině kovů zvaných těžké kovy (Pitter, 2009). Těžké kovy bývají definovány objemovou hmotností větší než  $5\,000\text{ kg m}^{-3}$  nebo také tím, že jejich soli se srážejí sulfidem sodným za vzniku málo rozpustných sulfidů. Jsou to prvky, které se běžně vyskytují v litosféře v různých

koncentracích. Do prostředí vstupují celou řadou procesů; primárním zdrojem je geologické zvětrávání hornin, ale v současné době většina jejich obsahu pochází z různých typů antropogenních činností, jakými jsou průmyslové zpracování rud a kovů, používání kovů a kovových součástí nebo vyluhování kovů z důlních odpadů (Komínková, 2008).

#### 2.3.1. Zdroje těžkých kovů ve vodách

Téměř všechny kovy jsou ve vodách přirozeně obsaženy alespoň ve stopových množstvích, a to v závislosti na geologických a zvětrávacích podmínkách. K obohacení vody dochází stykem s horninami a půdou. Toto se týká hlavně makrokomponent (Ca, Mg, Na, K); v okolí rudních nalezišť se ale voda může obohatit i vysokými koncentracemi toxických kovů. Dalším přírodním zdrojem kovů a polokovů může být vulkanická činnost (Pitter, 2009).

Hlavním antropogenním zdrojem kovů jsou odpadní vody z těžby a zpracování rud, z hutí, z válcoven a z povrchové úpravy kovů. Dalším zdrojem mohou být agrochemikálie (Hg, Pb, Zn, As aj.) nebo atmosférické vody znečištěné exhalacemi ze spalování fosilních paliv či výfukovými plyny.

#### 2.3.2. Výskyt těžkých kovů ve vodách

Kovy jsou přítomné ve vodách v rozpuštěné i nerozpuštěné formě. V rozpuštěné formě obvykle nepřevládají jednoduché ionty, ale zpravidla komplexy s anorganickými nebo organickými ligandy. U povrchových vod se koncentrace kovů mění po délce toku a kromě horninového prostředí závisí také na zdrojích antropogenního znečištění. Mimořádně vysoké koncentrace kovů jsou ve vodách v okolí rudních nalezišť, které jsou silně kyselé v důsledku oxidace sulfidických rud na kyselinu sírovou, jež katalyzuje rozpouštění okolních minerálů a stabilizuje výskyt rozpuštěných forem kovů. V důsledku adsorpce se kovy hromadí v nerozpuštěných látkách a sedimentech, ze kterých pak následně mohou být zpětně remobilizovány do kapalné fáze (Pitter, 2009).

#### 2.2.3. Vlastnosti a význam kovů

S výjimkou alkalických kovů a do určité míry i Ca a Mg nelze udržet ve vodách vysoké koncentrace kovů, protože obvykle podléhají hydrolýze za vzniku málo rozpustných hydratovaných oxidů a mohou se dále podle celkového složení vody vylučovat jako málo rozpustné uhličitany, fosforečnany a sulfidy. Proto se kovy, s výjimkou Ca, Mg, Na a K, nacházejí ve vodách obvykle v nízkých

koncentracích. Vyšší koncentrace kovů lze najít jen v kyselých vodách. I přes svou nízkou koncentraci však mohou být vážným znečištěním vzhledem k jejich toxicitě.

Mezi toxické těžké kovy vyskytující se ve vodách patří zejména Hg, Cd, Pb, As, Se, Cr, Ni, Be, Ag a Sb. Z hlediska toxicity má prioritní význam rtuť, kadmium, olovo a arsen. Inhibují růst organismů a činnost enzymů a nepříznivě tak ovlivňují samočistící pochody v přírodních vodách a aerobní a anaerobní pochody na čistírnách odpadních vod.

Toxicita kovů závisí na teplotě, hodnotě pH a celkovém složení vody. Toxicky většinou působí především jednoduché iontové formy, anorganické a organické komplexy jsou zpravidla méně toxické (Pitter, 2009).

## 2.4. Toxikologie zkoumaných těžkých kovů

### 2.4.1. Arsen

Arsen je prvek mající vlastnosti kovů i nekovů, tzv. metaloid. Patří mezi nejtoxičtější těžké kovy. V horninách se vyskytuje především ve formě sulfidů. Velmi jedovaté jsou především některé jeho sloučeniny. Arsenité sloučeniny jsou toxičtější než arseničné. Z toxikologického hlediska k nejtoxičtějším sloučeninám patří oxid arsenitý ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) a arsenovodík. Mezi nejméně toxické sloučeniny patří ve vodě téměř nerozpustné sulfidy, např. sulfid arsenitý ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ). I tyto látky se však nezanedbatelně rozpouští v žaludeční šťávě, proto ani je nelze považovat za netoxické (Horák a kol., 2004).

Antropogenním zdrojem arsenu je spalování fosilních paliv, hutní a rudný průmysl, výroba barviv, koželužny, aplikace některých insekticidů a herbicidů, textilní a sklářský průmysl. Značné množství arsenu je obsaženo ve výluzích z elektrárenských popílků (drenážní vody z odkališť mohou obsahovat až jednotky mg/l) a v některých důlních vodách. Protože arsen doprovází fosfor, je obsažen i v odpadních vodách z praní prádla. Vysoké obsahy jsou dosti časté u podzemních vod v okolí sulfidických ložisek, ale i u některých minerálních vod (Tourková, 1996).

Arsen má značnou schopnost kumulovat se v říčních sedimentech. Adsorpce a zpětné uvolňování arsenu ze sedimentů do kapalné fáze může být v některých případech určujícím faktorem jeho koncentrace v této fázi. Je však podstatně mobilnější než rtuť.

V běžném okolním životním prostředí se všichni setkáváme s určitou nízkou hladinou expozicí arsenem. Vyšší dávky mohou organismus poškodit. Arsen je značně jedovatý a dlouhodobé používání vod s nízkými koncentracemi As způsobuje chronické onemocnění. Sloučeniny  $\text{As}^{\text{III}}$  jsou asi 5x až 20x toxičtější než  $\text{As}^{\text{V}}$  (Arnika, 2012).

Arsen může způsobit dermatologické změny na pokožce, ekzémy a alergie, zvyšuje výskyt srdečních a cévních chorob, zvyšuje výskyt potratů, je rakovinotvorný a mutagenní. Patří mezi nervové kumulativní jedy (značně se kumuluje např. ve vlasech).

Monitoring povrchových a podzemních vod, plavenin a bioty provádí ČHMÚ. Mezi silně znečištěné řeky arsenem patří např. Ohře a Bílina (Arnika, 2012).

**Tab.1:** Limity vody pro arsen v ČR (přejato z Arnika, 2012)

|                                   |   |
|-----------------------------------|---|
| Pitná voda                        | 0,01 mg/l nejvyšší mezní hodnota (NMH) pro arsen (vyhl. č. 252/2004 Sb.).   |
| Balené kojenecké a pramenité vody | Nejvyšší mezní hodnota (NMH) 0,005 mg/l (podle přílohy č. 2 k vyhlášce 275/2004 Sb.),   |
| Balené přírodní minerální vody    | Nejvyšší mezní hodnota (NMH) 0,01 mg/l (podle přílohy č. 1 k vyhlášce 275/2004 Sb.).  |
| Povrchové vody                    | Přípustný imisní standard podle přílohy č. 3 k nařízení vlády č.61/2003 Sb. je 0,02 mg/l. V případě, že se jedná o zdroj nebo předpokládaný zdroj pitné vody je limit 0,01 mg/l podle přílohy č. 3 k nařízení vlády č.61/2003 Sb.                           |
| Podzemní vody                     | Limity podle Metodického pokynu MŽP (Věstník MŽP 3/1996) jsou 0,005 mg/l, 0,05 mg/l a 0,1 mg/l.   |
| Odpadní vody                      | Přípustný emisní limit pro průmyslové odpadní vody podle přílohy č. 1 k nařízení vlády č.61/2003 Sb. je pro těžbu rud (kromě uranu) 0,5 mg/l, pro výrobu skla 1 mg/l, pro spalování odpadu 0,15 mg/l, pro strojírenský a elektrotechnický průmysl 0,5 mg/l. |

#### 2.4.2. Baryum

Poměrně měkký, lehký kov, který se svými vlastnostmi více podobá vlastnostem alkalických kovů (například sodíku či draslíku). Baryum patří k lepším vodičům elektrického proudu a tepla. Baryum je velmi reaktivní a v přírodě vytváří pouze barnaté sloučeniny  $Ba^{2+}$ . Je nejreaktivnější z kovů alkalických zemin. Nejčastěji se získává z barytu ( $BaSO_4$ ). Je ovšem přítomno v řadě dalších minerálů. Baryum je toxikologicky velmi významné především vzhledem k relativně častým otravám z nedbalosti (Horák a kol., 2004).

Baryum je celkem hojně v řadě horninotvorných minerálů: v živcích, slídách, pyroxenech, amfibolech, apatitu a kalcitu. Vytváří rovněž samostatný minerál – baryt. Tvoří také řadu barnatých solí. Pokud jsou rozpustné ve vodě, jsou všechny prudce jedovaté.

V lidském organismu je baryum obsaženo průměrně v 0,23 mg/kg tělesné váhy. Na jeho biologické funkci se zatím vědci zcela neshodli, i když ho někteří řadí k tzv. pravděpodobně esenciálním prvkům. Smrtelná dávka pro člověka činí méně než 1g. Na rozdíl od toho síran barnatý, který je ve vodě téměř nerozpustný, je na tolik netoxický, že jej lze používat jako kontrastní látku při rentgenu žaludku a střev. Uhličitan barnatý je ve vodě také též velmi málo rozpustný, ale rozpouští se za uvolnění oxidu uhličitého v kyselinách, tedy i v žaludeční šťávě (Arnika, 2012).

K akutním otravám baryem dochází relativně často především požitím jeho rozpustných sloučenin. Rozpustné sloučeniny barya, jako chlorid barnatý, dusičnan barnatý, octan barnatý, hydroxid barnatý a oxid barnatý, působí neurotoxicky (na CNS), dále na játra, slezinu a srdeční sval. Při akutní otravě nastává smrt obvykle ochabnutím srdce.

Zdroji barya v životním prostředí jsou jak matečné horniny, které ho obsahují, tak průmyslová činnost. Baryum je přítomno také v celé řadě odpadů – například v kalu uhličitanu barnatého, dále v odpadních kalířenských solích, v odpadech z těžby a úpravy barytu, elektrářenských popílcích a struskách. Průměrná koncentrace Ba ve sladkých vodách 0,05 mg/l. V říční vodě se jeho koncentrace pohybuje mezi 0,009 – 0,15 mg/l v závislosti na horninovém prostředí, kterým řeka protéká. Zvýšené obsahy barya se objevují v termálních a zasolených vodách (Arnika, 2012).

#### 2.4.3. Mangan

Mangan je hned po železe druhým nejrozšířenějším těžkým kovem v zemské kůře. Je to tvrdý, křehký kov. V čisté formě má stříbrobílou barvu, jinak je ocelově šedý, podobný železu. Je to špatný vodič tepla i elektrické energie. V přírodě se mangan vyskytuje ve formě  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{4+}$  a méně často také  $Mn^{3+}$ . Je relativně koncentrován v některých hydrotermálních ložiscích.

V horninovém prostředí se mangan vyskytuje převážně v asociaci se železem, avšak v daleko menším množství. Je vázán ve formě uhličitanů nebo křemičitanů, do podzemní vody může být vyluhován i z půd a z odumřelé biomasy rostlin. Sensorické vlastnosti vody zhoršuje mangan více než železo a chuťové vlastnosti jsou ovlivněny již při obsahu větším než 0,1 mg/l. Vyšší oxidační stupně Mn ve vodě způsobují zbarvení materiálů přicházející s touto vodou do styku (Tourková, 1996).

Mangan patří mezi těžké kovy, které člověk do jisté míry potřebuje. V lidském těle je mangan přítomen v koncentraci kolem 0,65 mg/kg. Je prvkem důležitým pro krvetvorbu a podílí se na správném vývoji mezibuněčné hmoty, kostí a chrupavek. Pomáhá také kontrolovat hladinu cholesterolu v krvi. Mangan rovněž ovlivňuje růst lidského plodu, vývoj jeho orgánů a správnou funkci vnitřního ucha důležitého pro udržování rovnováhy.

V údajích o příjmu manganu potravou se značně různí. Udávají se 5 – 100 mg z pitné vody, 2 – 8 mg z potravy a 0,5 – 2 mg z ovzduší. Minimální dávka potřebná pro zdravý vývoj organismu je podle nich 2 – 3 mg/den.

Naopak přebytek manganu v potravě působí negativně především na nervovou soustavu a působí potíže podobné projevům Parkinsonovy nemoci. Dlouhodobá expozice vysokými dávkami manganu může podle některých údajů zapříčinit vznik Parkinsonovy nemoci.

Akutní toxicita sloučenin manganu je obecně nízká a projevuje se účinky na centrální nervovou soustavu, krvetvorbu, ledviny a játra (Arnika, 2012).

#### 2.4.4. Olovo

Olovo je nejrozšířenější ze skupiny těžkých kovů. Je to šedomodrý, měkký, tažný a dobře tvarovatelný kov. V ryzí formě se v přírodě vyskytuje vzácně, je tedy převážně vázáno v síranech, uhličitanech a sulfidech – anglesitu, cerusitu a jeho nejvýznamnější rudou je galenit. Olovo patří rovněž mezi všeobecně známé jedy.

Lidé mohou být ohroženi Pb obsaženým ve vodě (z olověných vodovodních trubek). Negativní vlivy olova na zdraví jsou dlouhodobě sledovány. Olovo se vstřebává převážně plícemi, ale také trávicím ústrojím (u dospělých 5-10%, u dětí až 53%). Olovo může ovlivňovat krvetvorný a nervový systém, ledviny, imunitní mechanismy, trávicí a reprodukční systém. Olovo se při vyšších dávkách hromadí v kostech, játrech a ledvinách. Akutní otrava je dnes již vzácná (Horák a kol., 2004).

Monitoring povrchových a podzemních vod, plavenin a bioty provádí ČHMÚ (Český hydrometeorologický ústav). Mezi silně znečištěné řeky olovem patří např. Berounka a Sázava (Arnika, 2012).

**Tab.2:** Limity vody pro olovo (přejato z Arnika, 2012)

|                                   |  |
|-----------------------------------|--|
| Pitná voda                        | Dle přílohy č. 1 k vyhlášce 376/2000 Sb. je nejvyšší mezní hodnota (NMH) pro pitné vody 0,01 mg/l.   |
| Balené kojenecké a pramenité vody | Nejvyšší mezní hodnota (NMH) 0,005 mg/l (podle přílohy č. 2 k vyhl. č.275/2004 Sb.).   |
| Balené přírodní minerální vody    | Nejvyšší mezní hodnota (NMH) 0,01 mg/l (podle přílohy č. 1 k vyhl. č.275/2004 Sb.).  |
| Povrchové vody                    | Přípustný imisní standard podle přílohy č. 3 k nařízení vlády č.61/2003 Sb. je 0,015 mg/l – jedná se o látky nebezpečné a zvláště nebezpečné. V případě, že se jedná o zdroj nebo předpokládaný zdroj pitné vody je limit 0,01 mg/l. |
| Podzemní voda                     | Limity podle Metodického pokynu MŽP (Věstník MŽP 3/1996) jsou 0,02 mg/l, 0,1 mg/l a 0,2 mg/l.  |
| Odpadní vody                      | Přípustný emisní limit pro průmyslové odpadní vody podle přílohy č. 1 k nařízení vlády č.61/2003 Sb. je pro těžbu rud (kromě uranu) 0,5 mg/l a pro spalování odpadů 0,2 mg/l.  |

#### 3.4.5. Zinek

Zinek je středně tvrdý křehký modrobílý kov, na lomu krystalický a lesklý. Na vzduchu je stálý, protože se pokrývá vrstvičkou oxidu zinečnatého (ZnO). V přírodě se zinek vyskytuje pouze ve sloučeninách. Nejznámější a hlavní rudou je minerál sfalerit (sulfid zinečnatý - ZnS) a poté i kalamín/smithsonit (uhličitan zinečnatý –  $\text{ZnCO}_3$ ).

Zinek je však i biogenní prvek, a vyskytuje se tedy v živých organizmech, převážně jako součást různých enzymů.

Doporučená denní dávka Zn je 15 mg/den u mužů a 12 mg/den u žen. Pokud dojde třeba i ke krátkce trvajícím požitím velkého množství zinku (10 až 15krát více než je povolená denní dávka), může dojít k žaludečním křečím, nevolnosti a zvracení. Konzumace vysokých hodnot zinku po dobu několika měsíců může způsobovat anemii a poškození slinivky.

Zinek proniká do vzduchu, vody a půdy v důsledku přírodních procesů i lidské činnosti. Do životního prostředí se většinou dostává jako výsledek důlní činnosti, čištění (rafinace) zinku. Do vodních toků se zinek může dostávat vypouštěním zinku odpadními vodami z domácností a továren, při dešti je splachován z půdy, pokud ta tento prvek obsahuje. Ve vodě - v řekách a jezerech - se zinek většinou usazuje na dně, ale malé množství může zůstat rozpuštěné ve vodě. Zinek se může hromadit v tělech



některých ryb. Většina zinku v půdě se váže na pevnou fázi a nerozpouští se ve vodě, ale v závislosti na charakteristice půdy a vlastnostech prostředí může částečně také proniknout do podzemních vod. Takováto kontaminace podzemní vody pod místy s nebezpečnými odpady již byla zaznamenána (Arnika, 2012).

Mimořádně vysoké obsahy Zn se nacházejí v kyselých vodách rudních ložisek. Umělým zdrojem Zn jsou odpadní vody z galvanického pokovování (Tourková, 1996).

Zvýšené obsahy těžkých kovů, včetně zinku, jsou běžně indikovány v dnových sedimentech. V minulosti se zinek dostával běžně do kontaktu s potravinami např. v konzervách.

**Tab.3:** Limity vody pro zinek (přejato z Arnika, 2012)

|  |  |
|--|--|
| Pitná, balená<br>kojenecká a<br>pramenitá voda | Nejvyšší mezní hodnota (NMH) pro pitné vody dle přílohy č. 1 k vyhlášce 376/2000 Sb. a pro balené kojenecké a pramenité vody podle přílohy č. 2 k vyhlášce 275/2004 Sb. není stanovena.<br><br>Pitná voda a další nápoje mohou obsahovat vysoké hodnoty zinku, jsou-li skladovány v plechovkách nebo jsou-li čepovány z trubek pokovovaných zinkem kvůli odolávání rzi. Pitná voda může být kontaminovaná zinkem také v důsledku znečištění z průmyslu nebo ze skládek toxického odpadu. |
| Povrchové vody                                 | Přípustný imisní standard pro povrchové vody podle přílohy č. 3 k nařízení vlády č. 61/2003 Sb. je 200 µg/l. V případě, že se jedná o zdroj nebo předpokládaný zdroj pitné vody je limit 3 mg/l. Zvýšené koncentrace zinku v povrchových vodách bývají zaznamenány v souvislosti s důlní těžbou a hutním a železářským průmyslem (Opavice, Litavka, Nisa).   |
| Podzemní voda                                  | Limity podle Metodického pokynu MŽP (Věstník MŽP 3/1996) 0,15 mg/l, 1,5 mg/l a 5 mg/l.   |
| Opadní vody                                    | Přípustný emisní limit pro průmyslové odpadní vody podle přílohy č. 1 k nařízení vlády č. 61/2003 Sb. je pro barevnou metalurgii 2 mg/l, pro spalování odpadů 1,5 mg/l, pro těžbu a zpracování ostatních rud 3 mg/l a pro textilní průmysl 2 mg/l.   |

## 2.5. Prekoncentrační metody

Jak již bylo řečeno v úvodu, metoda XRF má příliš vysoké detekční limity pro přímou analýzu obsahu kovů v přírodních vodách. Pro měření koncentrací, které jsou v řádech legislativních limitů, musí být vzorky vody vhodně zkoncentrovány. Předúprava je možná např. pomocí odpaření, srážení, rozpouštědlové extrakce, elektrodpozice nebo iontové výměny (Abe, 2006).

V literatuře je nejvíce prostoru věnováno srážecím metodám, kdy je zkoncentrováváno malé množství těžkých kovů ve vodě pomocí různých srážedel, jako jsou chelatační činidla, nerozpustné soli a hydroxidy. Použitelnost chelatačních činidel s nízkou chelatační selektivitou jako je sodiumdiethyldithiokarbamát (DDTC), pyrrolidindithiokarbamát amonný (APDC) a dibenzylidithiokarbamát sodný (DBDTC) k předúpravě vzorků pro XRF byla publikována v mnoha pracích (Martens a kol., 1952, Abe a kol., 2006). Porovnání výhod a nevýhod několika možných metod prekoncentrace vzorků se věnovaly zejména dvě studie - Ellis a kol. (1982) a Smits a kol. (1979). Při výběru metod do této práce hrálo roli jejich jednoduché provedení, dostupnost činidel a dobré výsledky v zachycení cílových kovů do pevné matrice.

Ellis a kol. (1986) a Ellis a Leyden (1982) provedli sedm metod prekoncentrace stopových koncentrací prvků Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Ag, Cd, Sb, Hg, Tl a Pb ve vodách. Všechny metody zahrnovaly převedení rozpuštěných látek z vody do pevné matrice s vysokými faktory prekoncentrace, kdy byly koncentrace v měřené pevné matrici o několik řádů vyšší než v původním vodném vzorku. Ellis a Leyden (1982).

- APDC

Jedna ze zkoumaných metod bylo srážení se solí 1-pyrrolidindithiokarbamátem sodným (APDC). Vzorek o objemu 100 ml byl upraven na pH 4 a byly přidány 2 ml 0,1 M pufru hydrogenftalátu draselného. Poté byl přidán 1 ml 1% roztoku APDC. Směs byla zamíchána a nechána zrát po dobu 20 min, poté byla zfiltrována přes membránový filtr, který byl nechán uschnout na vzduchu. Metodou byly zachyceny všechny kovy s výjimkou Cr, Mn a Ti. U Mn to bylo z důvodu, že jeho komplexy jsou částečně nestabilní. Citlivost metody byla kromě Sb dobrá a dosahovala mezí detekce přibližně 0,3 µg/l při směrodatné odchylce ≤5%. Díky analytickým výhodám, dostupnosti srážedla a relativně dobrým směrodatným odchylkám byla metoda shledána dobrou (Ellis a kol., 1982).

- DBDTC

Další metodou zkoumanou v článku Ellis a kol. (1986) byla metoda srážení s dibenzylidithiokarbamátem sodným (DBDTC). Vzorky o objemu 100 ml byly upraveny na pH 4 a byly přidány 2 ml 0,1 M pufru hydrogenftalátu draselného. Poté byl přidán 1 ml 1% roztoku DBDTC, směs byla zamíchána, sraženina byla nechána zrát 30 min, zfiltrována přes membránový filtr a nechána uschnout na vzduchu. Metodou byly zachyceny všechny prvky kromě Cr. Výhodou metody bylo zachycení Mn a Tl. Sraženiny Mn-DBDTC byly stabilnější než u jiných dithiokarbamátů. Citlivost metody byla obecně dobrá s mezemi detekce  $<0.5 \mu\text{g}$  pro všechny měřené prvky. Přesnost metody je dobrá se směrodatnými odchylkami  $\leq 5\%$ . Metoda měla podobné výhody jako APDC s výjimkou dostupnosti srážecího činidla (Ellis a kol., 1982).

- OXIN

Další z testovaných metod byla komplexace s 8-quinolinem a následná adsorpce komplexů na aktivním uhlí. Vzorky o objemu 100 ml byly upraveny na pH 8 a poté bylo přidáno 10 ml pufru  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$  (pH 8). Roztok OXINU (8 mg/ml v acetonu) byl připraven dle práce Vanderborcht a kol. (1977) a přidán do roztoku. Poté bylo přisypáno 100 mg aktivního uhlí. Výsledná suspenze byla míchána po dobu 1 hodinu a pak zfiltrována přes membránový filtr. OXIN nebyl schopen z roztoku vychytat As a Se. Nižší citlivost metody a vyšší limity detekce kovů mohou být u této metody připsány dvěma důvodům, a to že kovový komplex je zředěn větším objemem aktivního uhlí, a že relativně nízké atomové číslo uhlíkové matrice zvyšuje rozptyl s následkem nižší schopnosti detekce. Tyto problémy jsou navíc doprovázeny problematictější manipulací se vzorky (Ellis a kol., 1982).

Ellis a kol. (1982) porovnali všech sedm metod na základě různých kritérií. V hodnocení chemických hledisek vyšla metoda DBDTC první, oxin třetí a APDC čtvrté. V závěrech práce je shrnuto, že při zhodnocení všech hledisek jsou prekoncentrační metody APDC a DBDTC optimální, protože zakoncentrovávají většinu testovaných prvků, mají dobrou opakovatelnost a jsou jednoduché na provedení. Vytvoření velice tenkého filtračního koláče, který je při měření ozařován, vede k nízké citlivosti této metody.

Smits a kol. (1979) srovnávali osm metod zakoncentrování iontů kovů ve vzorcích přírodních vod. Přidali Mn, Co, Zn, Eu, Cs a Ba ( $100 \mu\text{g/l}$ ) do vzorků různých vod a do roztoku huminových látek. Pro zakoncentrování vyzkoušeli následující metody: přechod přes kolonu Dowex A-1 (chelatační pryskyřice) a silylovanou silikagelovou kolonu, filtraci přes vrstvené membránové filtry a chelatační diethyltriaminové celulózoové filtry, srážení s diethyldithiokarbamátem sodným (DDTC), a 1-(2-pyridylazo)-2-naftolem (PAN)extrakci s pyrrolidindithiokarbamátem amonným (APDC) a chelataci 8-quinolinolem (OXIN) následovanou adsorpcí na aktivním uhlí. Autor porovnával kvantitativní

charakteristiky jednotlivých metod a také možnosti jejich aplikace pro XRF. Ve všech případech bylo použito 250 ml vzorku.

- APDC

Mercie a kol. (1967) jako první navrhl využití schopnosti APDC chelatovat mnoho prvků pro předúpravu vzorků pro XRF. Smits a kol. (1979) ve své práci přidali k 250 ml vzorku 5 ml pufru o pH 5 a 5 ml 2% roztoku (w/v) APDC. Po 5 minutách ustalování rovnováhy byly kovy extrahovány třemi 5 ml podíly chloroformu. Kapacita byla 300  $\mu\text{eq}$  dvojmocných kovů. (1 eq látky je rovný 1 molu elektronů, které mohou vstupovat do reakce) Bylo zjištěno, že pro prekoncentrace přírodních vod je potřeba udělat několik následných extrakcí s velkým objemem APDC. V přírodních vodách se metoda ukázala vhodnou hlavně při zachytávání Co a Zn. Baryum nebylo zachyceno vůbec a mangan pouze částečně. Procedura se ukázala jako nevyhovující a náročná na čas i práci. Ve výsledcích studie dopadla metoda nejhůř z osmi porovnávaných (Smits a kol., 1979).

- OXIN

Tato procedura byla vyvinuta autory Vanderborght a Van Grieken (1977), kteří ve své studii uvedli, že metodou stanovili 20 prvků současně s faktorem zakoncentrování 10 000, s přesností 5-10% a výtěžností 85 až 100%.

Metoda sestává z upravení pH na 8 ve 250 ml vzorku, přidání 25 mg 8-quinolinolu (OXIN) rozpuštěného v minimálním objemu acetonu, ustalování rovnováhy po 10 minut, přidání 100 mg přečištěného aktivního uhlí, třepání po dobu 1 hodiny a filtrace. Kapacita metody je cca 100  $\mu\text{eq}$ . Smits a kol. (1979) Cesium a baryum byly převedeny do pevné matrice z destilované vody pouze částečně. Vanderborght a Van Grieken (1977) zaznamenali 95 % zachycení u Mn, Co a Zn při pH 7 nezávisle na salinitě a tvrdosti vzorku, což bylo potvrzeno i v této studii. Celkově dávala metoda opakovatelné výsledky nezávisle na typu přírodní vody. Byly dosaženy faktory zakoncentrování kolem 10 000. Procedura má sice dva kroky a je proto o něco složitější než srážecí reakce, je ale schopna vychytat i přírodní komplexy a koloidy a je proto vhodná k prekoncentracím většiny přírodních vod (Smits a kol., 1979).

Z dostupných výsledků studie Smits a kol. (1979) vyplývá, že chelatace OXINEM a adsorpce na aktivním uhlí poskytuje nejvyšší a nejvíce reprodukovatelné výtěžky pro všechny studované vody a prvky. Následována je metodami DDTC a srážení na PAN. Výsledky z APDC extrakce byly méně uspokojivé. Charakteristikami konkrétní vody ve vzorku byly nejméně ovlivněny metody filtrace přes sytilovaný silikagel a chelatace OXINEM s adsorpcí na aktivním uhlí, zatímco APDC extrakce a

DDTC srážení byly na rozdíly mezi vodami nejvíce citlivé. V průměru byl nejsnáze získatelný Zn, následovaný Co, Eu a Mn. APDC byla zároveň sledována nejpracnější.

Další studií, kde byla zkoumána prekoncentrace vzorků pro XRF byl Fabio a kol. (2009). Úkolem této studie bylo identifikovat a kvantifikovat těžké kovy ve vodě pomocí přenosného zařízení XRF v terénních podmínkách. V práci jsou prezentovány výsledky sledování vzorků v 10 lokalitách jezera Igapo a Londrina v Brazílii. K zakoncentrování vzorků použita metoda APDC. Vzorky byly podrobeny následujícím prekoncentračním podmínkám: 300 ml roztoku o pH 4, 1 ml 2% roztoku APDC, 10 minut míchání a následně filtrace přes filtr (0,45 $\mu$ m) Vzorky byly nechány uschnout 24 hodin při pokojové teplotě nebo 30 minut na slunci.

Metodou bylo možné změřit koncentrace Ca, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu a Zn (koncentrace byly nad mezí stanovitelnosti). Detekovat bylo možné Zn a Pb s detekčními limity (v mg ): 0,002 (Zn) a 0,005 (Pb), s 5% odchylkou 95% spolehlivosti. Výkon zařízení byl shledán velmi dobrým a výsledky uspokojivými pro in-situ měření využívajících přenosný přístroj, při kterém bývá přijatelná odchylka okolo 30%. V této práci byla odchylka dokonce nižší, a to kolem 15%. Na základě řešerše předchozích studií zabývajících se prekoncentrací s následnou analýzou XRF byly vybrána metoda oxin s adsorpcí na aktivním uhlí, pro její snadnou proveditelnost a dobré výsledky.

Další vybrané metody byly DBDTC a APDC, protože rovněž poskytovaly dobré výsledky v porovnávacích studiích, a zároveň by na rozdíl od oxinu měly být schopna zachytit i arsen (Ellis a kol. 1986), který se v rámci řešení projektu Fluorspar bude měřit v Nepálu. Metodika prekoncentrace pomocí APDC byla provedena dle Fabio a kol.(2009) a Ellis a kol. (1982), protože tato metoda s extrakcí chloroformem podle Smits a kol. (1979) byla časově více náročná a neposkytovala dobré výsledky.

## **2.6. Oblasti předpokládaného měření**

### Oblast Káthmandského údolí

Dočasný limit WHO pro obsah arsenu v pitné vodě je 10 µg/l. Nepál prozatím vytvořil doporučené hodnoty dovolující 50 µg/l. První zmínka o kontaminaci podzemní vody As v Nepálu pochází z oblasti pánve Terai, kde 24% analyzovaných vzorků překročilo limit WHO 10 µg/l As. Pánev Terai je nížinné území v jižní části Nepálu, na východě sousedící s Indií. Podzemní voda je zde hlavním zdrojem pitné vody (Grunung a kol., 2006).

Současné zprávy o vysoké koncentraci arsenu v podzemní vodě vyvolaly značné vzrušení mezi obyvateli této oblasti. Velká pozornost ohledně této problematiky vznikla již při prvním záznamu zvýšené koncentrace As právě v pánvi Terai v roce 1999. Kvartérní sedimentární výplň Káthmandské pánve má téměř stejné složení jako složení pánve Terai a tedy je zde také očekávána přítomnost As v podzemní vodě (Gurung a kol., 2006).

Káthmánské údolí se nachází v centrální části Nepálu. Zahrnuje oblast tří vlastních měst – Káthmándú, Pátan a Bhaktapur. Údolí je hlavním náboženským a kulturním centrem země. V roce 1979 zapsáno do seznamu světového kulturního dědictví UNESCO. Káthmánské údolí se rozkládá 1300 m. n. m. pod himálajskými vrcholky. Je pozůstatkem horského jezera, z něhož před téměř 10 000 lety vody vytekla jižní soutěskou Čóbar. Geologové se domnívají, že odtok byl způsoben zemětřesením. Toto údolí je protažené od východu k západu a má rozlohu asi 650 kilometrů

čtverečních. Střední část údolí má více či méně plochou topografii, s výškou 1300-1400 m.n.m., a je obklopeno horami s výškami přesahujícími 2000 m. Drenážní systém proudění směrem do centra údolí a shromažďuje se v řece Bagmati. Řeka Bagmati opouští pánev pásmem Mahabharat směrem na jih. Vzhledem k tomu, že Káthmandské údolí je uzavřená pánev, mírně se svažující směrem do středu, je tady předpokládáno pomalé proudění podzemní vody, zejména v hlubokých zvodních (Gurung a kol., 2006).

#### Oblast Jesenice ve Slovinsku

Jesenice je město v severozápadním Slovinsku, nedaleko hranic s Rakouskem a Itálií, pod pohořím Karavanky. Žije zde 13 400 obyvatel, na celém území obcí s rozlohou 75,8 km<sup>2</sup> pak 21 620 osob. Město je známo pro svůj ocelářský průmysl.

Železářský průmysl v Jesenici má kořeny již od 16. Století. První huť zde byla otevřena v roce 1868. Odpady z pecí jsou uloženy v bezprostřední blízkosti slévárny. Současný stav je alarmující, protože všechny těžké kovy jsou odplaveny do podzemních vod. Místo kde byl odpad uložen, je kontaminováno antimonem, mědí, zinkem, chromem, manganem a olovem. V době nejvyšší produkce slévárny bylo uloženo asi 10 000 tun odpadu každý rok. Odpad je v podstatě inertní, jediným problémem je obsah těžkých kovů. Odhaduje se, že v okolí železáren je zhruba 1 600 000 tun odpadů z hutí k likvidaci (Druzina a kol., 2007).

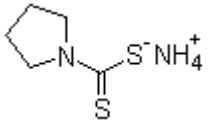
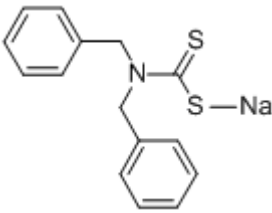
Podle místních úřadů byl plán sanace proveden před lety. Hlavní aktivity v tomto plánu jsou: monitorování vyluhování vody z úložiště, čištění vyplavované vody a sledování půdy. Důvodem současného neplnění plánu je nedostatek peněz (Druzina a kol., 2007).

### 3. METODIKA

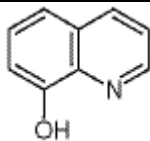
#### 3.1. Použité chemikálie a pomůcky

Použité chemikálie a přístroje jsou uvedeny v Tabulce 4 a Tabulce 5.


**Tab.4:** Tabulka použitých chemikálií

| Název  | Vzorec   | Dodavatel     |
|--|--|---------------|
| Amoniak (vodný roztok 25-27%)                      | $\text{NH}_3$  | Penta         |
| Methanol p.a.                                      | $\text{CH}_3\text{OH}$   | Sigma-Aldrich |
| Chlorid amonný p.a.                                | $\text{NH}_4\text{Cl}$   | Penta         |
| Dusičnan barnatý p.a.                              | $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$   | Chemapol      |
| Tetrahydrát dusičnanu manganatého                  | $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$   | Sigma-Aldrich |
| Aceton p.a.  | $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$   |               |
| Pyrolidin-1-dithiokarbamat sodný<br>(na syntézu)   | $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_2$<br>                      | Merck         |
| Hydrát dibenzylidithiocarbamátu sodného<br>(> 98%) | $\text{C}_{15}\text{N}_{14}\text{NNaS}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$<br> | TCI           |
| Pufr (hydrogenftalát draselný)<br>pH 4,01 (25°C)   |  | Merck         |



|  |   |                  |
|--|---|------------------|
| Aktivní uhlí práškové p.a.             |   | Fluka            |
| Hexahydrát dusičnanu zinečnatého p.a.  | $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$                              | Lachema          |
| Dihydrogen arseničnanu draselného p.a. | $\text{KH}_2\text{AsO}_4$   | Lachema          |
| 8-quinolinol<br>(krystalický)          |  | Sigma-Aldrich    |
| Destilovaná voda                       | $\text{H}_2\text{O}$  | Destilárna VŠCHT |

**Tab.5:** Tabulka použitých chemických pomůcek a skla

|  |  |
|--|--|
| Ruční EDXRF spektrometr                          |  <p>typ OMEGA X-Press SDD<br/>(výrobce Innov – X, USA)</p> |
| pH metr  | Multiline P4 (WTW, Německo)  |
| kádinka  |  |
| kuželová baňka (Erlenmayerova)                   |  |
| odměrný válec                                    |  |
| odměrná baňka                                    |  |
| filtrační nálevka                                |  |
| automatická pipeta                               |  |
| zkumavky   |  |
| prachovnice                                      |  |
| vakuová filtrační aparatura                      | Millipore (Merck Millipore, Německo)   |
| Petriho misky                                    |  |
| membránové filtry<br>(míchaný celulóзовý esther) | <p>typ ME 25/21<br/>(Whatman, Německo)</p> <p>0,45 <math>\mu\text{m}</math><br/><math>\varnothing</math> 50 mm</p>                           |
| analytické váhy                                  |  |
| digestoř   |  |



**Obr.6:** Přenosný XRF přístroj Omega X-Press SDD (výrobce Innov-X)



**Obr.7:** Filtrační aparatura Millipore (Millipore, Merck Millipore, Německo)



Obr. 8: pH metr Multiline P4 (WTW, Německo)



Obr. 9: Zásobní roztoky testovaných kovů

### 3.2. Cíl laboratorní práce

Úkolem bylo vyzkoušet vybrané metody zakoncentrování vzorků pro měření obsahu kovů ve vodách pomocí přenosného XRF spektrometru. Z publikovaných článků a literatury byly vybrány tři metody. Důležitým kritériem výběru byla účinnost a snadná proveditelnost v terénu.

Pro analýzu jsme na základě rešerše výše vybraly tyto tři metody:

- **APDC** - Pyrolidin-1-dithiokarbamát sodný (Ammonium pyrrolydine dithiocarbamate)
- **DBDTC** - hydrát dibenzylidithiocarbamátu sodného (Sodium dibenzylidithiocarbamate)
- **OXIN** - 8-quinolinol

#### 3.2.1. Příprava testovacích roztoků

V laboratoři byly prováděny prekoncentrace směsných roztoků solí kovů **As, Ba, Mn, Pb a Zn**. Roztoky byly připraveny v následujících koncentracích: **0 (blank) mg/l; 0,01 mg/l; 0,05 mg/l; 0,1 mg/l; 0,5 mg/l; 1 mg/l a 5 mg/l**.

#### Příprava kalibrační řady

Nejprve byly zvlášť připraveny zásobní roztoky jednotlivých kovů ( $c_{\text{kovu}} = 1 \text{ g/l}$ ) rozpuštěním solí kovů v destilované vodě a postupným ředěním bylo docíleno požadovaných koncentrací (viz. Koncentrační řada). Navážka kovů byla vypočítána dle rovnice:

$$\rho_{\text{kov}} = x \cdot \frac{m_s \cdot M_{\text{kov}}}{V_{\text{roztok}} \cdot M_s}$$

Kde je:

$\rho_{\text{kov}}$ .....hmotnostní koncentrace kovu v roztoku (g/l)

$m_s$ ..... navážka soli kovu (g)

$M_{\text{kov}}$ .....molární hmotnost kovu (g/mol)

$M_s$ .....molární hmotnost soli kovu (g/mol)

$V_{\text{roztok}}$ .....požadovaný objem roztoku kovu (l)

$x$ .....molární zlomek atomů kovů v soli (-)

Poté byl namíchán nejkoncentrovanější roztok kalibrační řady (5 mg/l). Roztok byl připraven odpipetováním příslušných objemů zásobních roztoků kovů do jednolitrové odměrné baňky s destilovanou vodou (kvůli možnému vysrážení solí kovů), která byla poté doplněna vodou po risku. Ostatní roztoky kalibrační řady byly připraveny postupným ředěním roztoku (5 mg/l) dle rovnice:

$$\rho_1 \cdot V_1 + \rho_2 V_2 = \rho_{\text{roztok}} \cdot V_{\text{roztok}} \qquad \text{zjednodušené aditivní objemy } V_1 + V_2 = V_{\text{roztok}}$$

Kde je:

$\rho_1$ .....hmotnostní koncentrace kovu v roztoku 1 (g/l)

$\rho_2$ .....hmotnostní koncentrace kovu v roztoku 2 (g/l)

$\rho_{\text{roztok}}$ .....hmotnostní koncentrace kovu ve výsledném roztoku (g/l)

$V_1$ .....objem roztoku 1 (l)

$V_2$ .....objem roztoku 2 (l)

$V_{\text{roztok}}$ .....objem výsledného roztoku (l)

při ředění destilovanou se rovnice zjednodušuje:

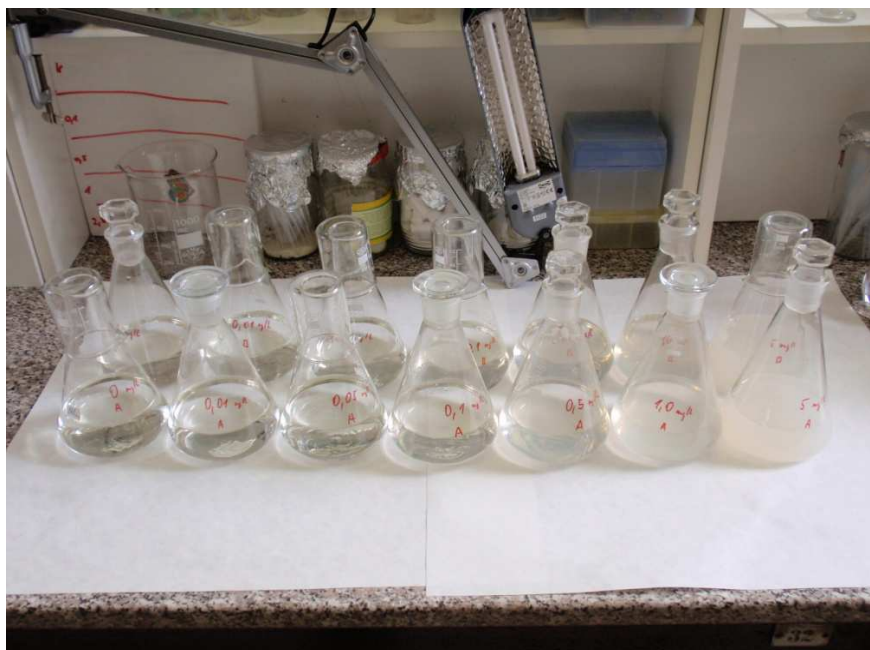
$$\rho_1 \cdot V_1 = \rho_{\text{roztok}} \cdot V_{\text{roztok}}$$

### 3.2.1. Metoda APDC

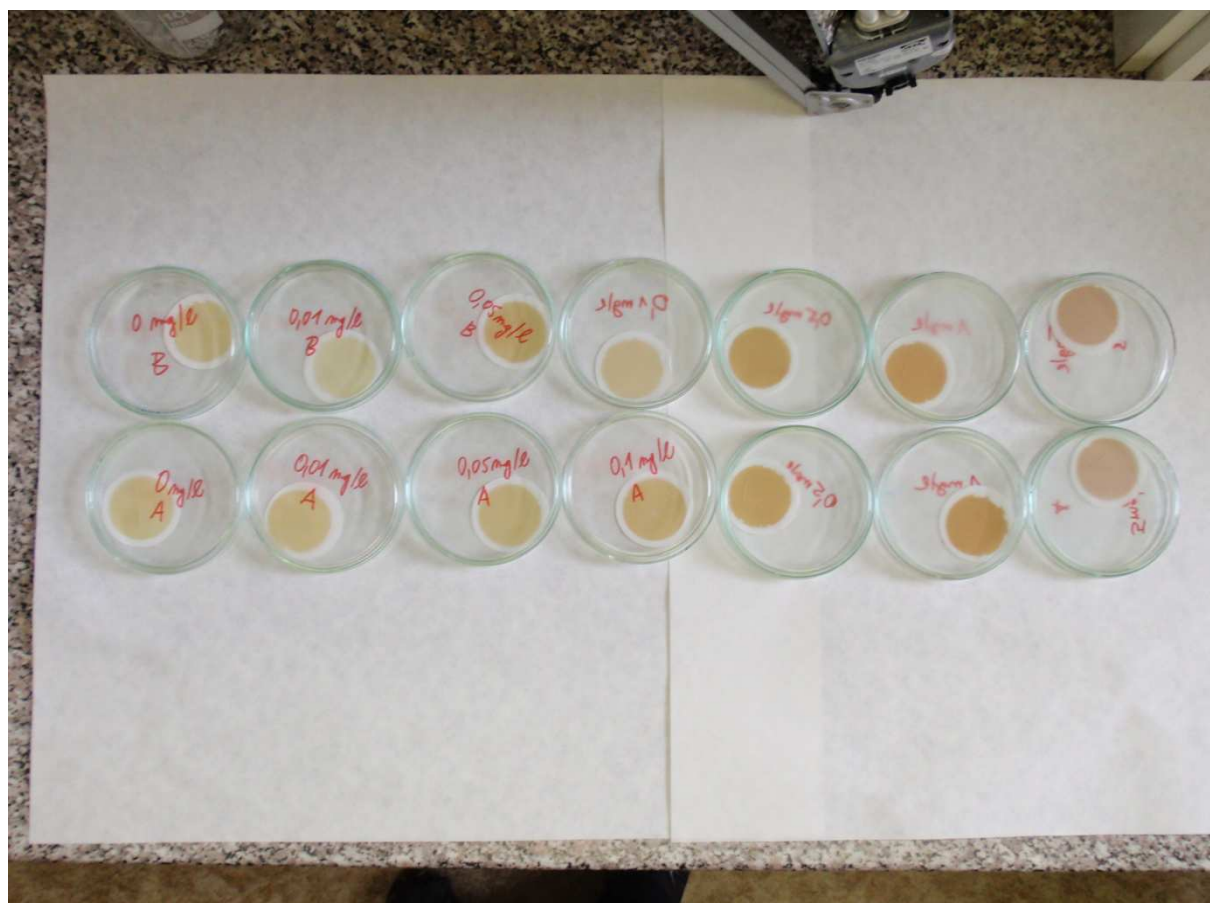
U této metody byl použit objem vzorku 250 ml. Každý vzorek byl upraven na pH  $4 \pm 0,05$  pomocí 0,1 M roztoky  $\text{NH}_3$  a  $\text{HCl}$  (k dispozici v laboratoři). Pro stabilizaci pH 4 bylo do každého vzorku přidáno 5 ml 0,1 M pufru (hydrogenftalát draselný). Poté bylo přidáno 2,5 ml 1% APDC (1 g APDC ve 100 ml dešť.  $\text{H}_2\text{O}$ ). Vzniklá sraženina se nechala 30 minut zrát.

Pro měření koncentrací pomocí přístroje XRF bylo třeba suspenzi převést do pevné matrice, proto byla suspenze vakuově filtrována pomocí filtračního aparátu Millipore přes membránový filtr, který se následně nechal volně sušit při laboratorní teplotě. Následně bylo provedeno měření přístrojem OMEGA. Každý vzorek byl měřen třikrát.





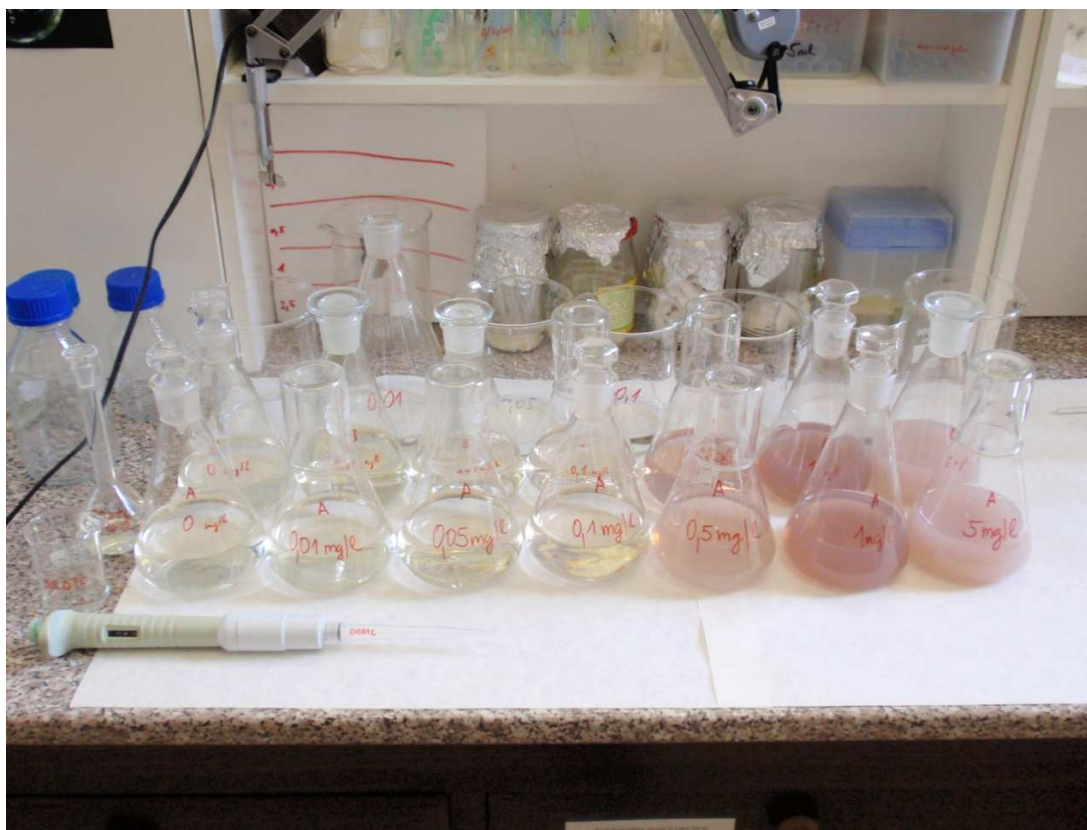
**Obr.10:** Srážení metodou APDC



**Obr.11:** Výsledné filtrační koláče u metody APDC v koncentrační řadě a ve dvou paralelkách.

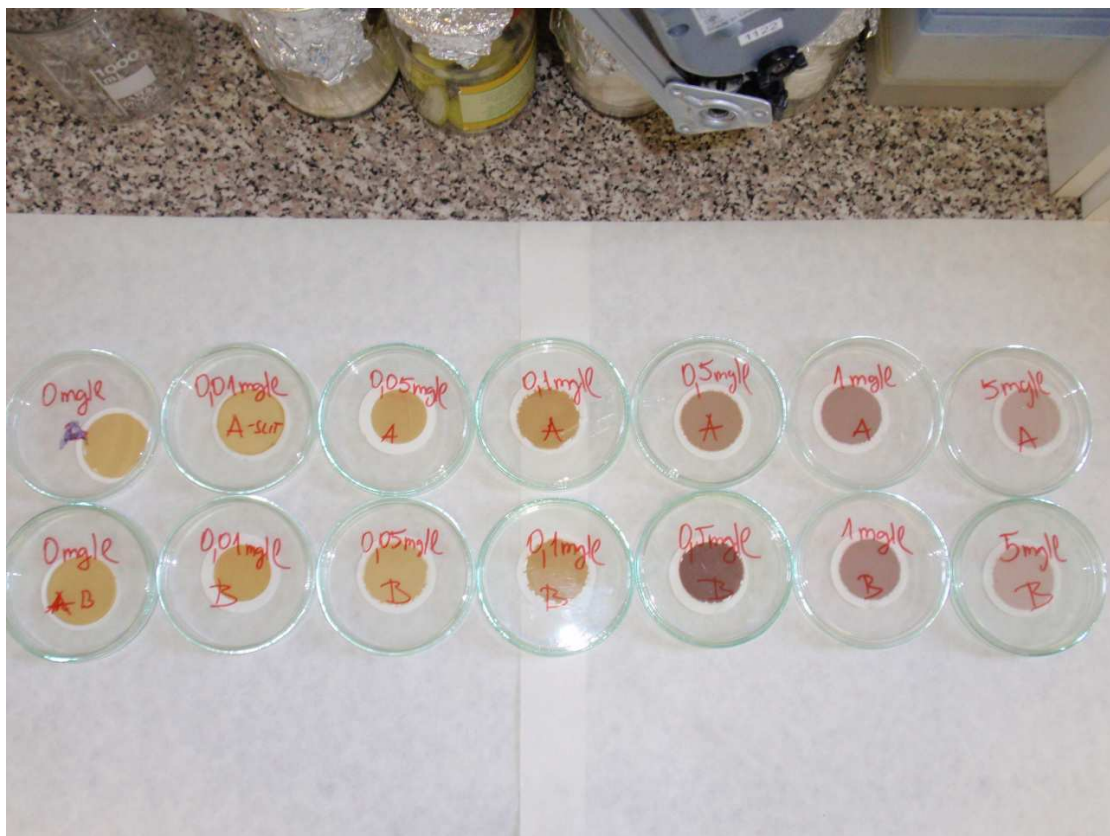
### 3.2.2. Metoda DBDTC

U metody DBDTC, byl opět použit objem vzorků 250 ml při výše zmíněných koncentracích. Vzorek byl upraven na  $\text{pH } 4 \pm 0,05$  pomocí 1 M roztoku  $\text{NH}_3$  a  $\text{HCl}$  (k dispozici v laboratoři). Poté bylo do vzorku přidáno 5 ml 0,1 M pufru (hydrogenftalát draselný) pro stabilizaci upraveného pH. Poté bylo přidáno 2,5 ml 1% roztoku (1 g DBDTC ve 100 ml methanolu) DBDTC. Vzniklá suspenze byla opět vakuově filtrována (viz kapitola 3.2.1 Metoda APDC).



**Obr.12:** Výsledné zabarvení sraženin po přidání DBDTC.





**Obr. 13:** Výsledné filtrační koláče u metody DBDTC v koncentrační řadě a ve dvou paralelkách.

### 3.2.3. Metoda OXIN

Opět bylo použito 250 ml vzorku. U vzorku bylo upraveno pH na hodnotu  $8 \pm 0,1$  pomocí 1 M roztoku  $\text{NH}_3$  a  $\text{HCl}$  (k dispozici v laboratoři). Následně bylo přidáno 25 ml pufrčního roztoku  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$  o pH 8. Tento pufr byl připraven smísením 0,4 mol  $\text{NH}_3$  a 0,5 mol  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Dále bylo přidáno 2,5 ml roztoku OXINU o koncentraci 8 mg/ml. Roztok OXINU byl připraven do 100 ml odměrné baňky rozpuštěním 0,8 g 8-quinolinolu v acetonu. Výsledná sraženina se nechala 10 minut zrát. Po dozrání sraženiny bylo přidáno 250 mg práškového aktivního uhlí, na jehož povrch se jemná sraženina adsorbuje. Výsledná suspenze byla po 60 minutách opět vakuově filtrována (viz kapitola 3.2.1 Metoda APDC).



**Obr.14:** Příprava vzorků pro metodu OXIN



**Obr.15:** V přední části je dobře viditelná žlutá sraženina vzniklá po přidání OXINU. V zadní části již bylo do šesti baněk přidáno aktivní uhlí.



**Obr.16:** Výsledné filtrační koláče u metody OXIN v koncentrační řadě a ve dvou paralelkách.

## Měření přístrojem

Vzorky byly měřeny ručním ED-XRF spektrometrem OMEGA X-Press SDD (Innov-X, USA).

Byl použit mód měření Soil, který je určen pro měření lehkých matric. Lehké matrice mohou být sedimenty, kapaliny nebo zeminy. Mód Soil je určen pro měření nízkých koncentrací prvků do jednotek procent, max. cca hm. 10 %. Pokud jsou tyto hodnoty přesaženy, je doporučeno použít módu MINING (v tomto módu lze nastavit vlastní korelační faktory). Režim SOIL měří koncentrace v ppm a je předkalibrovaný.

Měření má dvě fáze:

- 1. paprsek – těžší prvky (Ti – Pu)
- 2. paprsek – lehčí prvky (P – Sr) LEAP Mode

Standardní obrazovka výsledků v módu zemin zobrazuje naměřené koncentrace prvků v jednotkách ppm. U detekovaných prvků je zobrazena chyba měření +/- . Dále jsou zobrazeny všechny prvky pod limitem detekce s uvedením vypočteného detekčního limitu. U nedetekovaných prvků je uveden symbol < a za tímto symbolem je uveden aktuální detekční limit (3 s), který je definován jako trojnásobek statistické chyby vypočtené z měřeného spektra prvku.

S prodlužujícím se časem roste přesnost měření. Pokud je měřeno po čtyřnásobnou dobu, dvakrát zlepšíme detekční limit. V této práci byl přístroj nastaven na dobu měření 45 s pro první paprsek a 15 s pro druhý paprsek (manuál XRF)

$$s^2 = \frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{n-1}$$

Přístroj u každého výsledku zobrazuje i chybu měření, která je vypočtena jako statistická odchylka ( $\sigma$ ):

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} = \sqrt{\left( \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i^2 \right) - \bar{x}^2}$$

Tyto chyby jsou pro jednotlivá měření uvedeny v tabulkách výsledků v kapitole 4. Výsledky a diskuze.

## Zpracování výsledků

Každá koncentrace kalibrační řady byla měřena vždy ve dvou opakováních, přičemž do každého ze dvou vzorků byla zvlášť přidána všechna činidla a byl zvlášť přefiltrován. Každý ze dvou získaných filtračních koláčů jsme proměřovali vždy třikrát metodou XRF. Tři naměřené hodnoty pro každý vzorek byly zprůměrovány. V kapitole 4. Výsledky a diskuze jsou pro každou koncentraci uvedena obě opakování.

U všech tří metod prekoncentrace bylo pracováno i s nulovou koncentrací, neboli slepým stanovením (blank). Pomocí tohoto měření lze odečíst vlivy pozadí (přidávky kovů z vody a chemikálií). Naměřené hodnoty blanku byly odečteny od hodnot ostatních kalibračních roztoků.

Takto upravené výsledky byly vyneseny do grafů závislosti koncentrace kovů ve filtračním koláči (v ppm) na koncentraci kovu ve vodě (v mg/l). ). Jednotlivé řady bodů v grafu jsou kalibrační křivky pro dané kovy. Tyto kalibrační křivky byly proloženy spojnicemi trendu a provedena tak lineární regrese. Pro každou tuto lineární závislost byla v programu MS Excel zjištěna lineární rovnice s koeficienty  $a$  a  $b$  a koeficient determinace  $R^2$ .

## 4. VÝSLEDKY A DISKUZE

### Metoda APDC

Koncentrace kovů (ppm) ve filtračním koláči naměřené metodou XRF v jednotlivých roztocích kalibrační řady jsou uvedeny v tabulce 6, 7 a 8. Pro jednotlivá měření jsou uvedeny i odchylky udávané přístrojem.

Po zprůměrování dvou paralelních měření a odečtení slepého stanovení u každé koncentrace byly získány hodnoty koncentrací kovů s odečtenými pozadovými koncentracemi. Po odečtení slepých stanovení již bylo jasné, že mangan a baryum nebyly touto metodou ve filtračním koláči vůbec zachyceny. Neúčinnost srážení pomocí APDC již byla publikována pro mangan (Smits a kol., 1979) i baryum (Smits 1979). Mangan tvoří s činidlem částečně nestabilní komplexy, což je důvod problematického stanovení touto metodou. (Smits a kol., 1979)

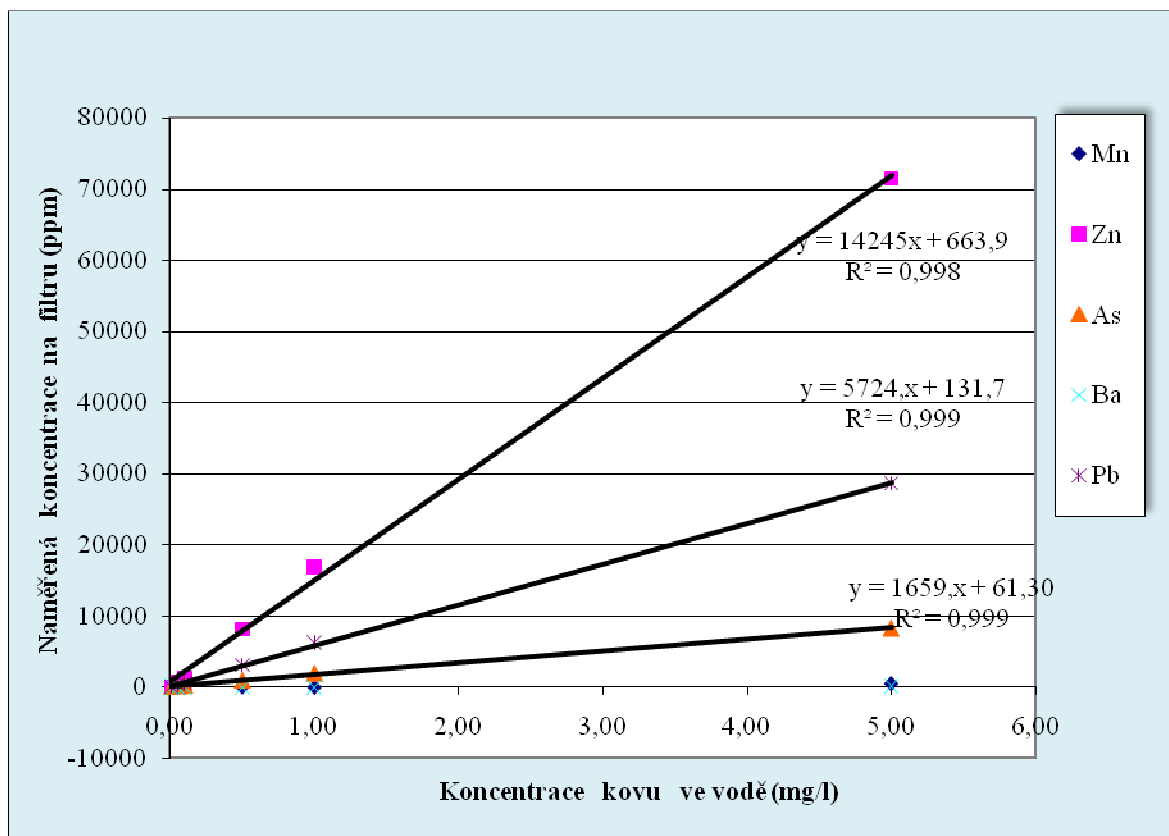
Hodnoty očištěné od vlivu prostředí byly vyneseny do grafu závislosti koncentrace kovu ve filtračním koláči (v ppm) na koncentraci kovu ve vodě (mg/l) (Obr.17). Jednotlivé řady bodů v grafu jsou kalibrační křivky pro dané kovy. Tyto kalibrační křivky byly proloženy spojnici trendu a provedena tak lineární regrese. Pro každou řadu byla v programu MS Excel vygenerována lineární rovnice s koeficienty  $a$  a  $b$ . Tyto koeficienty byly pro všechny tři metody prekoncentrace shrnuty v tabulce 9.

Z grafu pro metodu APDC je patrné, že bylo srážení nejúčinnější pro zinek. Tento výsledek je ve shodě s prací Smits a kol. (1979). Metoda byla schopna zachytit v o něco menší míře i olovo. Účinnost APDC k detekci olova byla sledována také ve studii Fábio a kol. (2009). Pro arsen bylo možné rovněž vytvořit kalibrační křivku, bylo ho však zachyceno poměrně malé množství oproti zinku. Tento výsledek je v rozporu s prací Ellis a kol. (1982), ve které byly metody APDC a DBDTC schopny arsen z roztoku vysrážet.

**Tab. 6:** Obsahy kovů ve filtračním koláči (ppm) a odchylka naměřené přístrojem XRF pro metodu APDC

| <b>APDC</b>       | <b>Mn</b> | <b>Mn +/-</b> | <b>Zn</b> | <b>Zn +/-</b> | <b>As</b> | <b>As +/-</b> | <b>Ba</b> | <b>Ba +/-</b> | <b>Pb</b> | <b>Pb +/-</b> |
|-------------------|-----------|---------------|-----------|---------------|-----------|---------------|-----------|---------------|-----------|---------------|
| <b>0 mg/l</b>     |           |               |           |               |           |               |           |               |           |               |
| vzorek 1          | 430       | 44,3          | 365       | 25,0          | <m.s.     | 23,0          | 224       | 50,7          | 54,3      | 10,0          |
| vzorek 2          | 509       | 49,0          | 418       | 26,7          | <m.s.     | 23,0          | 254       | 54,7          | 55,3      | 10,3          |
| <b>0,01 mg/l</b>  |           |               |           |               |           |               |           |               |           |               |
| vzorek 1          | 509       | 47,7          | 654       | 33,7          | 37,0      | 17,3          | 277       | 54,0          | 121       | 13,0          |
| vzorek 2          | 449       | 43,3          | 425       | 27,0          | <m.s.     | 27,0          | 245       | 50,3          | 81,3      | 11,7          |
| <b>0,005 mg/l</b> |           |               |           |               |           |               |           |               |           |               |
| vzorek 1          | 438       | 43,3          | 1066      | 44,3          | 106       | 18,0          | 255       | 51,7          | 377       | 21,7          |
| vzorek 2          | 474       | 46,3          | 1217      | 48,3          | 111       | 19,0          | 254       | 53,0          | 420       | 23,3          |
| <b>0,1 mg/l</b>   |           |               |           |               |           |               |           |               |           |               |
| vzorek 1          | 477       | 48,0          | 1901      | 65,3          | 178       | 23,3          | 250       | 55,0          | 612       | 29,3          |
| vzorek 2          | 471       | 46,7          | 1631      | 58,0          | 159       | 21,7          | 186       | 50,3          | 521       | 26,3          |
| <b>0,5 mg/l</b>   |           |               |           |               |           |               |           |               |           |               |
| vzorek 1          | 485       | 46,0          | 8408      | 197           | 861       | 52,0          | 215       | 51,0          | 3063      | 82,0          |
| vzorek 2          | 514       | 48,0          | 8735      | 205           | 968       | 55,0          | 226       | 82,7          | 3270      | 87,0          |
| <b>1 mg/l</b>     |           |               |           |               |           |               |           |               |           |               |
| vzorek 1          | 473       | 44,3          | 17804     | 389           | 1834,     | 80,3          | 254       | 50,7          | 6293      | 149           |
| vzorek 2          | 497       | 46,7          | 16848     | 362           | 1980      | 81,3          | 241       | 51,7          | 6272      | 146           |
| <b>5 mg/l</b>     |           |               |           |               |           |               |           |               |           |               |
| vzorek 1          | 949       | 58,5          | 72568     | 1445          | 8388      | 223           | 306       | 52,8          | 29043     | 590           |
| vzorek 2          | 971       | 63,3          | 71142     | 1469          | 8255      | 227           | 364       | 59,0          | 28415     | 598           |

<m.s. - hodnota pod mezí stanovitelnosti



**Obr.17:** Graf závislosti koncentrace kovu ve filtračním koláči (v ppm) na koncentraci kovu ve vodě (mg/l) pro metodu APDC.



## Metoda DBDTC

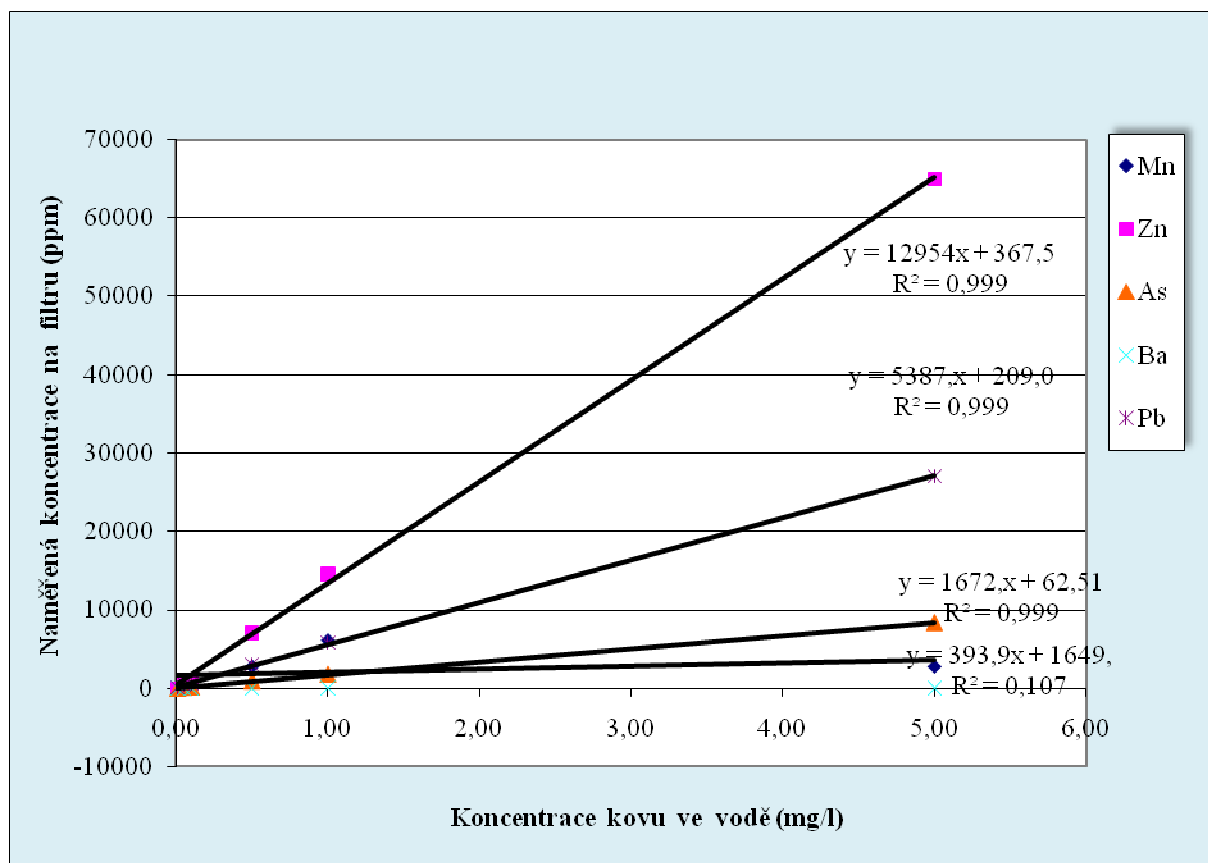
V případě výsledků prekoncentrace pomocí DBDTC bylo postupováno stejně jako v případě APDC. Výsledky měření kovů ve filtračním koláči jsou uvedeny v tabulce 7. Po vynesení kalibračních křivek do grafu (Obr. 18) bylo zjištěno, že nejvíce bylo zachyceno opět zinku. Olovo bylo stejně jako u APDC zachyceno v menší míře a kalibraci bylo možné sestavit i pro arsen a mangan. V práci Ellis a kol. (1982) bylo publikováno, že komplexy Mn-DBDTC jsou stabilnější než jiné dithiokarbamáty, což souhlasí s naším zjištěním, že na rozdíl od této metody nebylo APDC schopno tento kov zachytit vůbec.

**Tab.7:** Obsahy kovů ve filtračním koláči (ppm) a odchylka naměřené přístrojem XRF

pro metodu DBDTC

| <b>DBDTC</b>      | <b>Mn</b> | <b>Mn +/-</b> | <b>Zn</b> | <b>Zn +/-</b> | <b>As</b> | <b>As +/-</b> | <b>Ba</b> | <b>Ba +/-</b> | <b>Pb</b> | <b>Pb +/-</b> |
|-------------------|-----------|---------------|-----------|---------------|-----------|---------------|-----------|---------------|-----------|---------------|
| <b>0 mg/l</b>     |           |               |           |               |           |               |           |               |           |               |
| vzorek 1          | 473       | 48,3          | 776       | 38,6          | 37,0      | 23,0          | 238       | 54,3          | 93,0      | 12,6          |
| vzorek 2          | 472       | 47,0          | 544       | 31,3          | <m.s.     | 22,6          | 281       | 55,6          | 50,6      | 10,6          |
| <b>0,01 mg/l</b>  |           |               |           |               |           |               |           |               |           |               |
| vzorek 1          | 540       | 51,6          | 546       | 32,0          | <m.s.     | 33,3          | 283       | 58,0          | 130       | 14,6          |
| vzorek 2          | 562       | 51,0          | 874       | 41,3          | 46,0      | 21,6          | 272       | 56,0          | 177       | 16,3          |
| <b>0,005 mg/l</b> |           |               |           |               |           |               |           |               |           |               |
| vzorek 1          | 821       | 59,6          | 1685      | 60,0          | 165       | 22,0          | 228       | 52,6          | 571       | 27,6          |
| vzorek 2          | 661       | 54,3          | 969       | 43,6          | 121       | 20,0          | 220       | 52,3          | 457       | 25,0          |
| <b>0,1 mg/l</b>   |           |               |           |               |           |               |           |               |           |               |
| vzorek 1          | 1041      | 68,6          | 1794      | 61,6          | 191       | 24,0          | 251       | 54,3          | 691       | 30,3          |
| vzorek 2          | 958       | 65,0          | 1864      | 64,0          | 185       | 24,6          | 257       | 54,0          | 711       | 31,3          |
| <b>0,5 mg/l</b>   |           |               |           |               |           |               |           |               |           |               |
| vzorek 1          | 2856      | 132           | 7645      | 176           | 975       | 53,3          | 288       | 54,3          | 3243      | 83,0          |
| vzorek 2          | 3586      | 162           | 7932      | 185           | 962       | 53,0          | 225       | 52,0          | 3008      | 80,0          |
| <b>1 mg/l</b>     |           |               |           |               |           |               |           |               |           |               |
| vzorek 1          | 5938      | 256           | 13516     | 297           | 1656      | 72,6          | 251       | 55,0          | 5216      | 125           |
| vzorek 2          | 7308      | 278           | 16993     | 340           | 1963      | 77,6          | 226       | 48,6          | 6609      | 142           |
| <b>5 mg/l</b>     |           |               |           |               |           |               |           |               |           |               |
| vzorek 1          | 3469      | 142           | 66336     | 1248          | 8658      | 213           | 264       | 49,0          | 27765     | 532           |
| vzorek 2          | 2972      | 133           | 64724     | 1277          | 8151      | 213           | 300       | 54,3          | 26548     | 534           |

<m.s. - hodnota pod mezí stanovitelnosti



**Obr. 18:** Graf závislosti koncentrace kovu ve filtračním koláči (v ppm) na koncentraci kovu ve vodě (mg/l) pro metodu DBDTC

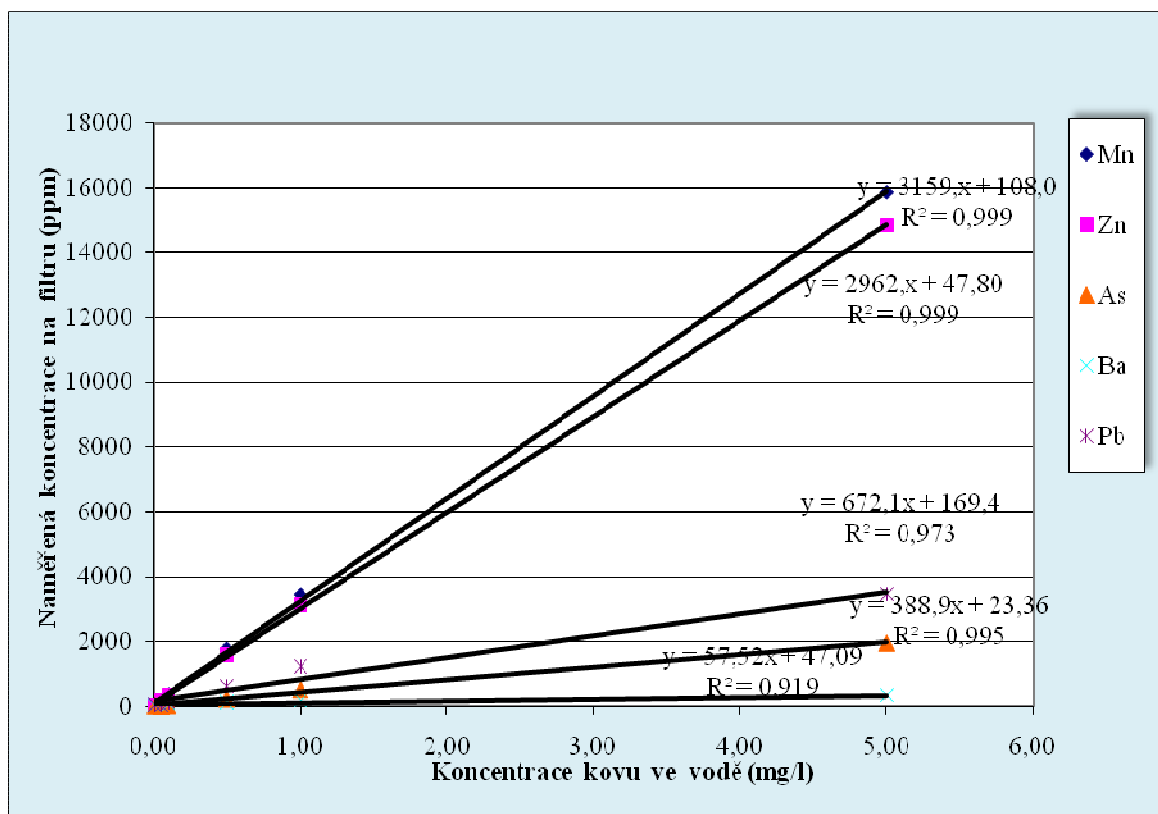
## Metoda OXIN

Výsledky pro dvojí měření prekoncentrace metodou OXIN je uvedeno v tabulce 8. Po odečtení vlivu pozadí a zprůměrování obou hodnot byly výsledné kalibrační křivky pro dané kovy vyneseny do grafu (Obr.19). Na rozdíl od předchozích metod byl v největším množství zachycen mangan těsně následován zinkem. Toto zjištění je ve shodě se Smits a kol. (1979). Zhruba čtvrtinová oproti zinku a manganu byla naměřena koncentrace olova. Pro arsen a baryum bylo možné křivku sestavit, výtěžnost ale byla malá. Malé procento zachycení barya a arsenu OXINEM na aktivním uhlí byla popsána (Ellis a kol., 1982; Smits a kol., 1979). Oproti předchozím dvěma metodám (APDC, DBDTC) byly absolutní koncentrace (ppm) kovů ve filtračním koláči zhruba čtvrtinové. K tomuto rozdílu došlo z důvodu mnohem většího objemu filtračního koláče u metody OXIN. Zředění kovů v koláči popsal již ve své práci Ellis a kol.(1982).

**Tab. 8:** Obsahy kovů ve filtračním koláči (ppm) a odchylka naměřené přístrojem XRF pro metodu OXIN

| <b>OXIN</b>       | <b>Mn</b> | <b>Mn +/-</b> | <b>Zn</b> | <b>Zn +/-</b> | <b>As</b> | <b>As +/-</b> | <b>Ba</b> | <b>Ba +/-</b> | <b>Pb</b> | <b>Pb +/-</b> |
|-------------------|-----------|---------------|-----------|---------------|-----------|---------------|-----------|---------------|-----------|---------------|
| <b>0 mg/l</b>     |           |               |           |               |           |               |           |               |           |               |
| vzorek 1          | 400       | 17,3          | 194       | 8,3           | <m.s.     | 8,0           | 129       | 17,6          | 36,6      | 4,0           |
| vzorek 2          | 417       | 18,3          | 198       | 8,3           | <m.s.     | 7,0           | 152       | 19,0          | 28,3      | 3,3           |
| <b>0,01 mg/l</b>  |           |               |           |               |           |               |           |               |           |               |
| vzorek 1          | 455       | 19,0          | 218       | 9,0           | 12,0      | 8,6           | 166       | 19,6          | 69,3      | 5,0           |
| vzorek 2          | 440       | 18,0          | 209       | 8,6           | 27,0      | 4,0           | 150       | 19,0          | 96,6      | 5,0           |
| <b>0,005 mg/l</b> |           |               |           |               |           |               |           |               |           |               |
| vzorek 1          | 607       | 21,3          | 340       | 11,0          | <m.s.     | 11,0          | 165       | 19,3          | 75,3      | 5,0           |
| vzorek 2          | 582       | 20,3          | 350       | 10,3          | <m.s.     | 10,3          | 160       | 18,6          | 70,6      | 4,6           |
| <b>0,1 mg/l</b>   |           |               |           |               |           |               |           |               |           |               |
| vzorek 1          | 779       | 24,6          | 517       | 13,0          | 26,0      | 5,0           | 206       | 21,0          | 14        | 6,0           |
| vzorek 2          | 782       | 24,3          | 527       | 13,3          | 28,3      | 5,0           | 162       | 19,0          | 138       | 6,0           |
| <b>0,5 mg/l</b>   |           |               |           |               |           |               |           |               |           |               |
| vzorek 1          | 2216      | 47,6          | 1800      | 26,3          | 225       | 11,0          | 245       | 21,6          | 658       | 12,6          |
| vzorek 2          | 2163      | 47,0          | 1749      | 25,6          | 227       | 11,0          | 244       | 22,0          | 645       | 12,6          |
| <b>1 mg/l</b>     |           |               |           |               |           |               |           |               |           |               |
| vzorek 1          | 3957      | 76,3          | 3349      | 39,3          | 419       | 14,0          | 279       | 23,6          | 1057      | 16,6          |
| vzorek 2          | 3762      | 69,6          | 3260      | 36,6          | 598       | 15,6          | 316       | 23,0          | 1469      | 19,6          |
| <b>5 mg/l</b>     |           |               |           |               |           |               |           |               |           |               |
| vzorek 1          | 16404     | 290           | 13906     | 123           | 1076      | 22,0          | 446       | 32,0          | 2031      | 26,3          |
| vzorek 2          | 16139     | 272           | 16155     | 137           | 2822      | 37,6          | 479       | 31,0          | 4924      | 48,6          |

<m.s. - hodnota pod mezí stanovitelnosti



**Obr. 19:** Graf závislosti koncentrace kovu ve filtračním koláči (v ppm) na koncentraci kovu ve vodě (mg/l) pro metodu OXIN

**Tab. 9:** Shrnutí korelačních koeficientů pro všechny tři prekoncentrační metody

| OXIN                         | Mn      |        | Zn      |        | As     |        | Ba     |       | Pb     |        |
|------------------------------|---------|--------|---------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|
|                              | a       | b      | a       | b      | a      | b      | a      | b     | a      | b      |
|                              | 3159,90 | 108,07 | 2962,20 | 47,81  | 388,99 | 23,36  | 57,53  | 47,09 | 672,16 | 169,43 |
| Koeficient determinace $R^2$ | 0,9997  |        | 0,9999  |        | 0,9955 |        | 0,9197 |       | 0,9737 |        |
| APDC                         | Mn      |        | Zn      |        | As     |        | Ba     |       | Pb     |        |
|                              | a       | b      | a       | b      | a      | b      | a      | b     | a      | b      |
|                              | 100,02  | -      | 14245   | 663,99 | 1659,8 | 61,304 | 19,345 | -     | 5724,8 | 131,78 |
| Koeficient determinace $R^2$ | 0,9729  |        | 0,9985  |        | 0,9991 |        | 0,7799 |       | 0,9996 |        |
| DBDTC                        | Mn      |        | Zn      |        | As     |        | Ba     |       | Pb     |        |
|                              | a       | b      | a       | b      | a      | b      | a      | b     | a      | b      |
|                              | 393,94  | 1649,7 | 12954   | 367,58 | 1672,7 | 62,513 | 6,0995 | -     | 5387,4 | 209,03 |
| Koeficient determinace $R^2$ | 0,107   |        | 0,9993  |        | 0,9996 |        | 0,2884 |       | 0,9998 |        |

*a* a *b* jsou koeficienty lineární funkce, přičemž *a* je směrnici přímky a *b* určuje její svislý posun.

### Měření vzorku s neznámým obsahem kovů

Pro ověření prekoncentračních metod pro kovy z vod s následným měření XRF byl změřen vzorek s neznámým obsahem kovů. Vzorek byl poskytnut společností Kovohutě Příbram Nástupnická, a.s., která pravidelně měří obsah těžkých kovů ve svých odpadních vodách vstupujících na ČOV. Díky těmto měřením mohly být naše naměřené výsledky porovnány s laboratorními analýzami metodou ICP-OES (atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem). Protokol s výsledky změřenými metodou v Kovohutích Příbram Nástupnická a.s. je uveden v příloze.

Byly změřeny dva vzorky odpadní vody, první byla voda ze vstupu na ČOV (VZ 2), druhý vzorek byla voda z retenční nádrže, kde se voda kumuluje před samotným čistícím procesem (VZ 1).

Neznámé vzorky byly stabilizovány kyselinou dusičnou a zakoncentrovány metodami APDC, DBDTC a OXIN stejným způsobem jako při provádění kalibrace. Vzorky byly měřeny ve dvou opakováních, každý získaný filtrační koláč byl změřen třikrát metodou XRF. Výsledky získané

zprůměrováním tří měření pro obě opakování jsou uvedeny v tabulce 10. Hodnoty z dvojího měření každého vzorku byly poté zprůměrnovány, odečteny od nich hodnoty pozadí (byly použity stejné hodnoty pozadí naměřené při kalibracích) a dosazeny do lineárních rovnic získaných regresí při kalibracích. Výsledné obsahy kovů ve vodách jsou uvedeny v tabulce 11.

Hodnoty obsahu kovů ve vodách naměřené metodou ICP-OES laboratoří Kovohutě Příbram jsou uvedeny v tabulce 12.

U metody APDC měl v kalibraci nejlepší výtěžnost zinek a o něco slabší olovo. Mangan a baryum metodou vůbec nebyly zachyceny. Metodou XRF byly naměřeny podobné koncentrace zinku a olova jako analýzou v laboratoři. U arsenu byly hodnoty silně nadhodnoceny.

Pro metodu DBDTC bylo možné sestavit kalibrační křivky pro všechny kovy kromě barya. Arsen a mangan však měly velice malou výtěžnost. Koncentrace olova jsou podobné jako u analýzy ICP-OES, zinek je mírně podhodnocen, ale řádově jsou naměřené koncentrace podobné. Vypočítané koncentrace arsenu a manganu byly několikanásobně jiné než ty naměřené v laboratoři Kovohutí.

Metoda OXIN měla dobrou výtěžnost pro mangan a zinek, horší pak pro olovo. Arsen a baryum byly zachyceny pouze sporadicky. Z porovnání výsledků měření XRF a laboratoře lze vidět, že výsledky se shodují u zinku a řádově také u manganu a olova. U arsenu byly výsledky silně nadhodnoceny.

Důvodem rozdílných hodnot může být problematika tvorby komplexů, kdy nedojde k vysrážení a zachycení na filtru (Ellis a kol., 1982. Vzorky odpadní vody mají jiný charakter než vzorky použité ke kalibraci, protože odpadní vody v Kovohutích Příbram obsahují velké množství kationtů kovů. Použití chelatačních činidel obecně může být problematické v případech, kdy vzorek obsahuje velké množství kovových iontů. (Abe a kol., 2006)

**Tab.10:** Vzorky s neznámým obsahem kovů naměřené pomocí přístroje XRF

|                     | Mn   | Mn +/- | Zn    | Zn +/- | As   | As +/- | Ba  | Ba +/- | Pb    | Pb +/- |
|---------------------|------|--------|-------|--------|------|--------|-----|--------|-------|--------|
| <b>A</b> Oxine VZ 1 | 1289 | 31,6   | 23778 | 185    | 1175 | 26,6   | 164 | 19,6   | 4203  | 41     |
| Oxine VZ 2          | 1662 | 41     | 21130 | 182    | 1001 | 26     | 157 | 21     | 3479  | 39     |
| <b>B</b> Oxine VZ 1 | 1045 | 27,6   | 23817 | 184    | 1167 | 26     | 154 | 19     | 4124  | 40     |
| Oxine VZ 2          | 1552 | 36     | 21967 | 170    | 1032 | 24,3   | 155 | 19,3   | 3622  | 36,3   |
| <b>A</b> APDC VZ 1  | 465  | 37,6   | 94474 | 1594   | 5354 | 136    | 309 | 53,6   | 16853 | 301    |
| APDC VZ 2           | 490  | 47,6   | 80442 | 1620   | 4627 | 140    | 300 | 64,3   | 13348 | 288    |
| <b>B</b> APDC VZ 1  | 473  | 37,3   | 91900 | 1544   | 5244 | 134    | 303 | 53     | 16433 | 293    |
| APDC VZ 2           | 443  | 44,6   | 80929 | 1644   | 4704 | 142    | 367 | 65,3   | 13239 | 288    |
| <b>A</b> DBDTC VZ 1 | 1526 | 67,3   | 45120 | 761    | 7147 | 163    | 291 | 49,6   | 20741 | 358    |
| DBDTC VZ 2          | 1042 | 63     | 44854 | 884    | 5873 | 160    | 300 | 58,3   | 16412 | 335    |
| <b>B</b> DBDTC VZ 1 | 908  | 50,3   | 41151 | 723    | 6721 | 160    | 318 | 51,6   | 19381 | 348    |
| DBDTC VZ 2          | 963  | 59,6   | 46361 | 888    | 5715 | 153    | 307 | 58,3   | 15910 | 317    |

VZ 1 = retenční nádrž

VZ 2 = vstup na čističku odpadních vod

**Tab.11:** Výsledky obsahu kovů ve vzorku (mg/l), laboratorně změřené přístrojem XRF na námi použitých metodách

|       |       |      |      |       |      |
|-------|-------|------|------|-------|------|
| OXINE | Mn    | Zn   | As   | Ba    | Pb   |
| VZ 1  | 0,21  | 7,95 | 2,95 | -0,5  | 5,89 |
| VZ 2  | 0,35  | 7,19 | 2,55 | -0,55 | 4,98 |
| APDC  | Mn    | Zn   | As   | Ba    | Pb   |
| VZ 1  | 0,21  | 6,47 | 3,16 | 3,71  | 2,7  |
| VZ 2  | 0,19  | 5,59 | 2,77 | 5,11  | 2,29 |
| DBDTC | Mn    | Zn   | As   | Ba    | Pb   |
| VZ 1  | -2,3  | 3,25 | 4,11 | 9,16  | 3,67 |
| VZ 2  | -2,84 | 3,44 | 3,43 | 8,94  | 2,95 |

**Tab.12:** Výsledky obsahu kovů ve vzorku (mg/l), změřené metodu ICP-OES v

Kovohutích Příbram Nástupnická a.s. Laboratorní protokol s výsledky je uveden v příloze.

|      |       |      |       |       |      |
|------|-------|------|-------|-------|------|
|      | Mn    | Zn   | As    | Ba    | Pb   |
| VZ 1 | 0,991 | 8,77 | 0,231 | 0,218 | 2,80 |
| VZ 2 | 0,927 | 8,00 | 0,217 | 0,213 | 2,37 |



## 5. ZÁVĚR

Hlavními závěry bakalářské práce jsou:

- Byla provedena rešerše, na jejímž základě byly vybrány tři metody prekoncentrace kovů z vod pro účely měření přenosným XRF.
- Byla provedena kalibrace tří metod prekoncentrace – APDC, DBDTC a OXIN.
- Metodou APDC a DBDTC měl nejlepší výtěžnost zinek, u metody OXIN to byl mangan a zinek.
- Baryum nešlo zachytit žádnou ze tří metod prekoncentrace.
- U metody APDC a DBDTC došlo k vyššímu zkoncentrování testovaných kovů z vod než u oxinu z důvodu menšího objemu filtračního koláče.
- Stanovení arsenu bylo problematické u všech tří vybraných metod prekoncentrace.
- Vybrané metody byly ozkoušeny na vzorku s neznámým obsahem kovů z Kovohutí Příbram nástupnická, a.s.
- Jako nejlepší a nejúčinnější metodou pro stanovení reálných vzorků se dle výsledků jeví OXIN.
- Tyto metody se zdají jako vhodné pro terénní průzkum lokalit.

Cíle další možné práce:

- Ověření a vyzkoušení metod na vzorcích přírodních s nízkými obsahy kovů
- Optimalizace metod prekoncentrace arsenu a popřípadě nalezení vhodnější metody pro jeho měření.

## 6. POUŽITÁ LITERATURA

Abe, N., Isaka, S., Koike, Y., Nakano, K., Fujita, Nakamura, T., (2006). K., X-ray fluorescence analysis of trace metals in environmental water using preconcentration with an iminodiacetate extraction disk. X-Ray Spectrom.

BAS Rudice spol. s r.o., (2009). Manuál pro ruční ED-XRF spektrometr OMEGA X-PRESS SDD.

Bertine, P., (1975). Principles and practice of x-ray spectrometric analysis, Plenum Press.

Cesareo, R., (2000). X-ray physics: Interaction with matter, production, detection. La Revista del Nuovo Cimento della Società Italiana di Fisica, Editrice Compositori. Bologna.

Compton, A., Allison, S., (1935). X-Rays in Theory and Experiment. N.Y.

Druzina, B., Perc, A., (2007). Sites In The Republic Of Slovenia Polluted By Heavy Metals: Strategy And Actions Planned In The Area. Proceedings of the Annual International Conference on Soils, Sediments, Water and Energy: Vol. 12, Article 12.

Ellis, A.T., Donald, E. Leyden, D.E. Wechsneider, W., Jablonski, B.B., Bodnar, W.B., (1982). Preconcentration methods for the determination of trace elements in water by X-RAY fluorescence spectrometry Part 1.

Ellis, A.T. and Leyden, D.E., (1982). Analytica Chimica Acta, 142.

Ersepke, Z., (1994). Sborník přednášek z kurzu 13.-15.1994 v Komorní Lhotce.

Fábio, L. M., Wisley, D. S., Paulo, S.P., Fábio, L., Carlos, R. A., (2009). Water Analysis In Londrina, PR Using A Portable EDXRF System. International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2009 Rio de Janeiro, RJ, Brazil, September 27 to October 2, 2009.

Geršl, M., Knésl, I., (2009). Validace terénního rentgenfluorescenčního spektrometru pro potřeby analýz půd, říčních sedimentů a suspendované hmoty. Brno.

Grunung, J.K., Ishiga, H., Khadka, M.S., Shrestha, N.R., (2005). Characterization of groundwater in the reference of arsenic and nitrate mobilization. Kathmandu Basin, Nepal.

Grunung, J.K., Ishiga, H., Khadka, M.S., Shrestha, N.R., (2006). The geochemical study of fluvio-lacustrine aquifers in the Kathmandu Basin (Nepal) and the implications for the mobilization of arsenic.

- Holynska, B., Bisiniek, K., (1976). Determination of trace amounts of metals in saline water by energy dispersive XRF using the NaDDTC preconcentration. *Journal of Radioanalytical Chemistry*.
- Horák, J., Linhart, I., Klusoň, P., (2004). Úvod do toxikologie a ekologie pro chemiky. Vydavatelství VŠCHT Praha.
- Jech, Č., (1974). Interakce energetických atomů v pevných látkách. Academia.
- Kerfoot, W. B. and Crawford, R. L., (1977). *ICP Inf. Newsl.*, 2.
- Klouda, P. (2003). *Moderní analytické metody*. Ostrava.
- Komínková, D., (2008). *Ekotoxikologie*. Nakladatelství ČVUT Praha.
- Kraus, I., (1985). Úvod do strukturní rentgenografie. Academia Praha.
- Leyden, D. E., Luttrell, G.H., Sloan, A.E. , DeAngeli, N.J. , (1976). Characterization and application of silylated substrates for the preconcentration of cations. *Analytica Chimica Acta*.
- Luke, C.L., (1968). Determination of trace elements in inorganic and organic materials by x-ray fluorescence spectroscopy. *Analytica Chimica Acta* 41.
- Marcie, F. J., (1967). X-ray fluorescence determination of trace toxic elements in water. *Environ. Sci. Technol.* 1.
- Martens, R.I., Githens, R.E., (1952). *Analitical Chemistry*.
- Piischel, R., (1969). Anwendung der röntgenfluoreszenz in der spurenanalyse-II: Anreicherung von spurenmعادallen durch fällung mit 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol. *Talanta* 16.
- Pitter, P., (2009). *Hydrogeochemie*. Vydavatelství VŠCHT Praha.
- Riley, J.P., Taylor, D., (1968). Chelating resins for the concentration of trace elements from sea water and their analytical use in conjunction with atomic absorption spectrophotometry. *Analytica Chimica Acta* 40.
- Smits, J., Nelissen, J., Van grieken, R., (1979). Comparison of preconcentration procedures for trace metals in natural waters. *Analytica Chimica Acta*.
- Smits, J., (1979). *Bepaling van sporenelementen in water*, Ph.D. dissertation. University of Antwerp.
- Tourková, J., (1996). *Hydrogeologie*. Vydavatelství ČVUT Praha.
- Vanderborght, B.M., Van Grieken, R. E., (1977). Enrichment of trace metals in water by adsorption on activated carbon. *Anal. Chem.*

Vanderstappen, M. G., Van Grieken, R.E., (1975). Co-crystallization with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol, and X-ray fluorescence, for trace metal analysis of water. *Talanta* 25.

Van Grieken, R., Araujo, F., Rojas, C., Veny, P., (1990). XRF and PIXE applications in Life Sciences, edited by R. Moro and R. Cesareo, World Scientific. Singapore.

Watanabe, H., Berman, S., Russeil, D. S., 1972. Determination of trace metals in water using x-ray fluorescence spectrometry. *Talanta*.

Arnika, Internetové stránky organizace (on-line: <http://arnika.org>, 28.06.2012)

## 7. PŘÍLOHY

### Příloha č.1:

Kovohutě Příbram nástupnická, a.s.

Laboratoř

#### Výsledky analýzy vzorků průmyslových odpadních vod

|                            |                          |
|----------------------------|--------------------------|
| <b>Vzorek č.1:</b>         | průmyslová odpadní voda  |
| Odběrové místo:            | vstup na průmyslovou ČOV |
| Označení odběrového místa: | SD10 č.14                |
| Datum odběru:              | 14.8.2012                |
| Způsob odběru:             | prostý                   |
| Objem vzorku:              | 2 l                      |
| <b>Vzorek č.2:</b>         | průmyslová odpadní voda  |
| Odběrové místo             | retenční nádrž           |
| Označení odběrového místa: | SD10 č.20                |
| Datum odběru:              | 14.8.2012                |
| Způsob odběru:             | prostý                   |
| Objem vzorku:              | 2 l                      |

Oba vzorky po odběru stabilizovány HNO<sub>3</sub> 10 ml/l a 10ml kyseliny vinné 10 ml/l

Analýza dle SOP-ICP1 (ČSN EN ISO 11885)

Výsledky jsou uvedeny v mg/l

| Vzorek | Fe   | Ni    | Cu    | Zn   | As    | Cd    | Sb    | Tl   | Pb   | Ba    | Mn    | sírany | chloridy |
|--------|------|-------|-------|------|-------|-------|-------|------|------|-------|-------|--------|----------|
| č.1    | 1,85 | 0,056 | 0,085 | 8,00 | 0,217 | 0,763 | 0,133 | 5,20 | 2,37 | 0,213 | 0,927 | 543    | 884      |
| č.2    | 2,49 | 0,061 | 0,104 | 8,77 | 0,231 | 0,813 | 0,148 | 5,26 | 2,80 | 0,218 | 0,991 | 556    | 882      |

